



**HAL**  
open science

# Couplage entre écoulements, transferts thermiques et transformation lors du changement de phase d'un produit alimentaire liquide complexe - Application à la maîtrise de la texture

Anis Haddad Amamou

► **To cite this version:**

Anis Haddad Amamou. Couplage entre écoulements, transferts thermiques et transformation lors du changement de phase d'un produit alimentaire liquide complexe - Application à la maîtrise de la texture. Sciences de l'environnement. Thèse de doctorat, Institut des Sciences et Industries du Vivant et de l'Environnement, AgroParisTech, Paris, 2009. Français. NNT : . tel-02593021

**HAL Id: tel-02593021**

**<https://hal.inrae.fr/tel-02593021>**

Submitted on 15 May 2020

**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.





*A mes chers parents,*

*A ma sœur, mes frères,*

*A mes deux chères grandes mères,*

*A mes tantes, mes oncles et mes cousins.*



# Remerciements

---

Au terme de ce travail, je tiens à remercier vivement et très sincèrement les personnes qui ont contribué de près ou de loin au bon déroulement de ma thèse.

Je remercie tout d'abord l'équipe qui m'a encadré durant ma thèse. Je commencerai par remercier mon directeur de thèse Denis FLICK, professeur à l'AgroParisTech, pour son grand soutien tout au long de la thèse. Je tiens à lui exprimer ma profonde gratitude pour sa disponibilité et son dynamisme. Sa compétence, sa clairvoyance, son esprit de rigueur et son enthousiasme m'ont beaucoup appris et donné confiance. Je lui exprime ma vive reconnaissance et je lui dédie également ce travail. Je tiens également à remercier madame Graciela Alvarez d'avoir bien voulu diriger cette thèse et de m'avoir donné de ses suggestions. Je voudrais garder une place particulière à madame Hayat BENKHELIFA, Maître de Conférences à l'AgroParisTech, pour son attention particulière depuis le début de ma thèse et son suivi direct de l'avancement du travail expérimental. Je la remercie également pour ses remarques pertinentes et constructives lors de la rédaction de différents rapports de thèse. Je tiens à lui exprimer ma sincère reconnaissance pour son aide précieuse pour l'obtention de la bourse de thèse et d'avoir facilité mon intégration à l'unité GPAN.

Je remercie très chaleureusement monsieur Jacques Guilpart, chef de l'unité GPAN au CEMAGREF de m'avoir accueilli dans son unité afin d'y mener mes travaux de thèse. J'adresse également mes chaleureux remerciements aux membres de l'unité, qui ont contribué chacun à sa façon, et toujours dans la bonne humeur au bon déroulement de cette étude, que ce soit de manière technique, scientifique, administrative ou amicale : Françoise OLLIVON, Mamady TANGARA, Jérôme GAHARTIAN, Ali BOUCHAHID, Joseph ANDREU, Romuald Hunlede, Onrawee LAGUERRE, Marie-Louise DIEGUEZ et Sylvie CARLINI. Je remercie enfin les thésards, les stagiaires et tout le personnel du CEMAGREF avec qui j'ai passé des moments agréables au cours de ces années. Je veux spécialement remercier Sami BEN AMARA pour son amitié qui m'a été d'un grand soutien tout au long de la thèse. J'ai vécu au sein de cette unité une expérience très enrichissante aussi bien sur le plan professionnel que sur le plan humain.

Je remercie vivement les personnes qui ont fait partie de mon Jury. Leurs suggestions et remarques ont contribué à l'amélioration de la version finale de ce mémoire. Je remercie Madame Francine FAYOLLE, professeur à l'université de Nantes et Monsieur Gilles FEVOTTE, Professeur à l'Université de Lyon qui ont assuré la fonction de rapporteurs en apportant une analyse détaillée du manuscrit. Je remercie également Madame Martine Decloux, professeur à l'AgroParisTech, qui m'a honoré en acceptant d'examiner ce travail.

Un merci tout particulier à mes chers amis à Paris. Leur amitié, leur soutien généreux et leur bonne humeur m'ont été indispensables. Je garde pour eux et pour toujours, une place particulière dans mon cœur. J'exprime enfin mes remerciements à mes parents et à ma famille, qui, par leur confiance, leurs encouragements et leur soutien inconditionnel m'ont donné l'énergie et la détermination nécessaires pour le bon déroulement de cette thèse. Je leur dédie ce travail, qu'ils y trouvent toute ma reconnaissance.



# SOMMAIRE

<b>Nomenclature</b> .....	<b>1</b>
<b>Introduction</b> .....	<b>6</b>
<b>Chapitre I – Etude Bibliographique</b> .....	<b>11</b>
<b>I.1 Procédés de fabrication des sorbets et crèmes glacées</b> .....	<b>11</b>
I.1.1 Structure et ingrédients .....	11
I.1.2 Fabrication des crèmes glacées .....	12
<b>I.2 Echangeurs de Chaleur à Surface Raclée (ECSR)</b> .....	<b>15</b>
I.2.1 Ecoulements .....	15
I.2.2 Transfert thermique interne sans changement de phase .....	16
I.2.3 Transfert thermique interne avec changement de phase .....	17
<b>I.3 Notions thermodynamiques de la cristallisation</b> .....	<b>21</b>
I.3.1 Diagramme des phases de l'eau pure .....	21
I.3.2 Abaissement du point de congélation de l'eau dans une solution aqueuse .....	22
I.3.3 Diagramme de phase de la solution aqueuse de sucre .....	23
<b>I.4 Mécanismes et aspects cinétiques de la cristallisation</b> .....	<b>27</b>
I.4.1 Nucléation .....	27
I.4.2 Croissance .....	31
I.4.3 Cristallisation dans les échangeurs de chaleur à surface raclée .....	33
<b>I.5 Détermination de la distribution de taille des cristaux (CSD : Crystal Size Distribution)</b> <b>34</b>	
I.5.1 Importance des tailles des cristaux dans la texture des crèmes glacées .....	34
I.5.2 Notions de granulométrie, fonctions de distribution et densité de population .....	35
I.5.3 Techniques de détermination de CSD .....	36
I.5.4 Systèmes optiques à imagerie .....	38
I.5.5 Systèmes optiques sans imagerie : dispersion de la lumière .....	40
I.5.6 Systèmes non optiques .....	46
I.5.7 Conclusion .....	47
<b>I.6 Modélisation des écoulements et des transferts dans un ECSR</b> .....	<b>48</b>
<b>I.7 Modélisation de la cristallisation</b> .....	<b>50</b>
I.7.1 Approche par bilan de population .....	50
I.7.2 Approche couplée bilans de population – CFD .....	52
<b>I.8 Rhéologie des sorbets et crème glacée</b> .....	<b>54</b>
I.8.1 Caractérisation rhéologique avant le glaçage et la congélation .....	55
I.8.2 Caractérisation rhéologique après glaçage et congélation .....	55
I.8.3 Caractérisation rhéologique des coulis de glace et sorbets alimentaires .....	57
I.8.4 Caractérisation rhéologique en cours de transformation .....	60
<b>I.9 Conclusion de la partie bibliographique</b> .....	<b>63</b>
<b>Chapitre II – Matériels et méthodes</b> .....	<b>65</b>
<b>II.1 Présentation du simulateur expérimental d'ECSR</b> .....	<b>66</b>
II.1.1 Instrumentation du simulateur .....	67
II.1.2 Réfrigération du simulateur .....	68
<b>II.2 composition des solutions testées</b> .....	<b>69</b>
<b>II.3 Description des méthodes de mesure : étude thermique</b> .....	<b>71</b>
<b>II.4 Description des méthodes de mesure : étude rhéologique</b> .....	<b>71</b>
II.4.1 Dispositif expérimental .....	71
II.4.2 Calibration et validation des mesures rhéologiques .....	74

II.4.3	<i>Choix des vitesses de rotation</i> .....	78
<b>II.5</b>	<b>Description des méthodes de mesure : photo-microscopie</b> .....	<b>80</b>
II.5.1	<i>Préparation des cristaux</i> .....	81
II.5.2	<i>Système optique</i> .....	84
<b>II.6</b>	<b>Description des méthodes de mesure : Etude de la taille des cristaux par la sonde FBRM</b>	<b>85</b>
II.6.1	<i>Dispositif expérimental</i> .....	86
II.6.2	<i>Variables mesurées et calculées</i> .....	87
<b>II.7</b>	<b>Protocole expérimental de la congélation</b> .....	<b>89</b>
<b>II.8</b>	<b>Paramètres étudiés</b> .....	<b>91</b>
<b>Chapitre III</b>	<b>– Résultats : Etude rhéologique</b> .....	<b>93</b>
<b>III.1</b>	<b>Etude du cas de référence</b> .....	<b>93</b>
III.1.1	<i>Evolution attendue</i> .....	93
III.1.2	<i>Evolution observée et interprétations</i> .....	95
<b>III.2</b>	<b>Essai d'établissement de rhéogrammes à vitesse de raclage fixée</b> .....	<b>101</b>
III.2.1	<i>Influence attendue de l'augmentation de la vitesse de cisaillement sur le comportement rhéologique du sorbet</i> .....	101
III.2.2	<i>Influence observée et interprétations</i> .....	102
<b>III.3</b>	<b>Effet de la température du bain de refroidissement (<math>T_b</math>)</b> .....	<b>103</b>
III.3.1	<i>Influence attendue de la température du bain de refroidissement (<math>T_b</math>) sur la rhéologie du sorbet</i>	103
III.3.2	<i>Influence observée et interprétations</i> .....	104
<b>III.4</b>	<b>Effet de la vitesse du raclage</b> .....	<b>105</b>
III.4.1	<i>Influence attendue de la vitesse du raclage sur les mesures des couples</i> .....	105
III.4.2	<i>Influence observée et interprétation</i> .....	105
<b>III.5</b>	<b>Effet de la concentration en sucre</b> .....	<b>106</b>
III.5.1	<i>Influence attendue de la concentration en sucre de la solution initiale sur la viscosité du sorbet</i>	107
III.5.2	<i>Influence observée et interprétations</i> .....	107
<b>III.6</b>	<b>Effet de la formulation</b> .....	<b>111</b>
III.6.1	<i>Effet attendu de l'ajout du xanthane</i> .....	112
III.6.2	<i>Effet observé et interprétations</i> .....	112
<b>III.7</b>	<b>Conclusion</b> .....	<b>113</b>
<b>Chapitre IV</b>	<b>– Résultats : visualisation des cristaux de glace par photo-microscopie</b> .....	<b>115</b>
<b>IV.1</b>	<b>Protocole expérimental 1 : Visualisation après filtration et dispersion des cristaux</b> .....	<b>115</b>
IV.1.1	<i>Limites de la filtration</i> .....	115
IV.1.2	<i>Visualisation</i> .....	116
IV.1.3	<i>Discussion des résultats de dispersion</i> .....	120
<b>IV.2</b>	<b>Protocole expérimental 2 : Visualisation directe dans la cellule à écrasement</b> .....	<b>121</b>
IV.2.1	<i>Visualisation</i> .....	121
IV.2.2	<i>Discussion</i> .....	123
<b>IV.3</b>	<b>Conclusion</b> .....	<b>123</b>
<b>Chapitre V</b>	<b>– résultats : Etude avec la technique Fbrm</b> .....	<b>125</b>
<b>V.1</b>	<b>Etude du cas de référence</b> .....	<b>126</b>
V.1.1	<i>Phénomènes attendus a priori</i> .....	126
V.1.2	<i>Evolution attendue des variables mesurées</i> .....	127
V.1.3	<i>Evolution observée et interprétations</i> .....	127
V.1.4	<i>Conclusion</i> .....	134
<b>V.2</b>	<b>Influence de la température du fluide frigopporteur</b> .....	<b>134</b>
V.2.1	<i>Influence attendue a priori de la température du fluide frigopporteur sur les phénomènes</i> .....	134
V.2.2	<i>Influence attendue de la température du fluide frigopporteur sur les variables mesurées</i> .....	135

V.2.3	<i>Influence observée et interprétations</i> .....	135
V.2.4	<i>Conclusion</i> .....	143
<b>V.3</b>	<b>Influence de la vitesse de rotation du racleur</b> .....	<b>144</b>
V.3.1	<i>Influence attendue a priori de la vitesse de rotation du racleur sur les phénomènes</i> .....	144
V.3.2	<i>Influence attendue de la vitesse de rotation du racleur sur les variables mesurées</i> .....	144
V.3.3	<i>Influence observée et interprétations</i> .....	145
V.3.4	<i>Conclusion</i> .....	150
<b>V.4</b>	<b>Influence de la concentration en sucre de la solution initiale</b> .....	<b>151</b>
V.4.1	<i>Influence attendue a priori de la concentration en sucre de la solution initiale sur les phénomènes</i> .....	151
V.4.2	<i>Influence attendue de la concentration en sucre de la solution initiale sur les variables mesurées</i> .....	153
V.4.3	<i>Influence observée et interprétations</i> .....	153
V.4.4	<i>Conclusion</i> .....	159
<b>V.5</b>	<b>Influence de la formulation de la solution</b> .....	<b>160</b>
V.5.1	<i>Influence attendue a priori de la formulation de la solution sur les phénomènes</i> .....	160
V.5.2	<i>Influence attendue de la formulation de la solution sur les variables mesurées</i> .....	161
V.5.3	<i>Influence observée et interprétations</i> .....	161
V.5.4	<i>Conclusion</i> .....	169
<b>V.6</b>	<b>Conclusion de l'étude FBRM</b> .....	<b>170</b>
<b>Chapitre VI – Résultats : Modélisation des écoulements, des transferts thermiques et de la cristallisation dans un échangeur à surface raclée</b> .....		<b>171</b>
<b>VI.1</b>	<b>Principales hypothèses et équations constitutives</b> .....	<b>174</b>
VI.1.1	<i>Représentation du mélange opéré par les lames : approche 1D avec diffusion de mélange</i> .....	174
VI.1.2	<i>Représentation de la nucléation, de la croissance et de la migration des cristaux : approche par bilan de population</i> .....	178
VI.1.3	<i>Equations constitutives</i> .....	180
<b>VI.2</b>	<b>Résolution des équations</b> .....	<b>187</b>
<b>VI.3</b>	<b>Estimation de la distribution des longueurs de corde d'après la distribution de taille (diamètres)</b> .....	<b>187</b>
<b>VI.4</b>	<b>Confrontation avec des mesures expérimentales et analyse de sensibilité du modèle à quelques paramètres</b> .....	<b>191</b>
VI.4.1	<i>Sensibilité du modèle à la taille initiale <math>L_0</math></i> .....	192
VI.4.2	<i>Sensibilité du modèle au coefficient de nucléation <math>\alpha</math></i> .....	196
VI.4.3	<i>Sensibilité du modèle au coefficient de croissance <math>\beta</math></i> .....	197
VI.4.4	<i>Sensibilité du modèle à la taille critique <math>L_c</math></i> .....	199
<b>VI.5</b>	<b>Conclusion</b> .....	<b>201</b>
<b>Conclusion et perspectives</b> .....		<b>202</b>
<b>Références bibliographiques</b> .....		<b>207</b>
<b>annexes</b> .....		<b>220</b>



# NOMENCLATURE

---

## Lettres latines

A	Terme préexponentiel de la vitesse de germination	$m^{-3}.s^{-1}$
B	Vitesse de nucléation	
$B_0$	Vitesse de nucléation primaire	$m^{-3}.s^{-1}$
$B_{NS}$	Vitesse de nucléation secondaire	$m^{-3}.s^{-1}$
C	Couple	Nm
$C_{eq}$	Concentration à la saturation ou solubilité	$kg.m^{-3}$ ou $mol.m^{-3}$
$c_i$	Taille moyenne de corde (centre) de la classe i	m
$C_{pe}$	Capacité thermique massique de l'eau	$J.kg^{-1}.K^{-1}$
$C_{pg}$	Capacité thermique massique de la glace	$J.kg^{-1}.K^{-1}$
$C_{ps}$	Capacité thermique massique du soluté	$J.kg^{-1}.K^{-1}$
$C_s$	Concentration de soluté dans la solution	$kg.m^{-3}$ ou $mol.m^{-3}$
$C_{sat}$	Concentration à l'équilibre	$kg.m^{-3}$
D	Diamètre interne de la paroi d'échange	m
$D_m$	Diffusivité de mélange	$m^2.s^{-1}$
$D_r$	Diamètre du rotor	m
E	Modules de Young	Pa
G	Vitesse de croissance	$m.s^{-1}$
$G'$	Module élastique	Pa
$G''$	Module visqueux	Pa
$h_{paroi}$	Coefficient de transfert de chaleur sur la paroi	$W.m^{-2}.K^{-1}$
H	Hauteur du mobile	m
$H_m$	Enthalpie massique	$J.kg^{-1}$
IR	Indice de réfraction	-
k	Constante de Boltzmann	$J.K^{-1}$
L	Taille de particule ou diamètre	m
$L_c$	Taille critique des cristaux	m
$L_0$	Taille initiale des cristaux	m
$L_{i-1}, L_i$	Bornes de la classe de taille i	m
$M_{eau}$	Masse molaire de l'eau	$kg.mol^{-1}$
$M_{soluté}$	Masse molaire du soluté	$kg.mol^{-1}$
$m_i$	Masse des particules de la classe de centre $c_i$	kg

M <sub>j</sub>	j <sup>ieme</sup> moment de la fonction de densité de population	-
N	Nombre de classes	-
n	Indice d'écoulement	-
N <sub>agitation</sub>	Vitesse d'agitation	tr.s <sup>-1</sup>
N <sub>mob</sub>	Vitesse du mobile (ou du cylindre interne)	tr.s <sup>-1</sup>
N <sub>rac</sub>	Vitesse des lames racleuses	tr.s <sup>-1</sup>
N <sub>rel</sub>	Vitesse relative mobile/lames racleuses	tr.s <sup>-1</sup>
n <sub>i</sub>	Nombre de particules de la classe de centre c <sub>i</sub>	-
n <sub>l</sub>	Nombre de lames	-
q <sub>visqueux</sub>	Dissipation visqueuse	J.s <sup>-1</sup> m <sup>-3</sup>
R	Constante des gaz parfaits	J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>
R, r	Rayon	m
R <sub>cuve,eq</sub>	Rayon équivalent de la cuve	m
R <sub>e</sub>	Rayon intérieur du cylindre externe	m
R <sub>eq</sub>	Rayon équivalent pour la zone de mélange	m
R <sub>i, cuve</sub>	Rayon intérieur de la cuve du simulateur	m
R <sub>i, rac</sub>	Rayon intérieur du support des lames du simulateur	m
R <sub>mob,eq</sub>	Rayon du mobile cylindrique équivalent	m
S	Degré de sursaturation ou sursaturation relative	-
S <sub>p</sub>	Surface de particule	m <sup>2</sup>
T	Température	°C ou K
T <sub>b</sub>	Température du bain de refroidissement	°C ou K
T <sub>c</sub>	Température de congélation commençante de la solution	°C ou K
T <sub>co</sub>	Température de congélation commençante de l'eau pure	°C ou K
T <sub>entrée FF</sub>	Température d'entrée du fluide frigoporteur	°C ou K
T <sub>e</sub> *	Température adimensionnelle d'entrée de la solution	°C ou K
T <sub>f</sub>	Température finale	°C ou K
T <sub>i</sub>	Température initiale	°C ou K
T <sub>ic</sub>	température initiale de congélation	°C ou K
T <sub>p</sub> , T <sub>paroi</sub>	Température à la paroi interne du simulateur	°C ou K
T <sub>sat</sub>	Température à la saturation ou à l'équilibre	°C ou K
T <sub>s</sub> *	Température adimensionnelles de sortie de la solution	°C ou K
T <sub>sorbet</sub>	Température du sorbet	°C ou K
T <sub>sortie FF</sub>	Température d'entrée du fluide frigoporteur	°C ou K
u	Energie interne volumique	J.m <sup>-3</sup>

$u_a$	Vitesse débitante axiale moyenne = $\frac{\dot{V}}{\pi(D^2 - D_r^2)/4}$	$m.s^{-1}$
$V$	Volume	$m^3$
$\dot{V}$	Débit volumique	$m^3.s^{-1}$
$\hat{V}$	Volume massique de la solution	$m^3 kg^{-1}$
$\hat{V}_e$	Volume massique de l'eau	$m^3 kg^{-1}$
$V_p$	Volume de particule	$m^3$ ou $\mu m^3$
$V'_{radial}$	Fluctuation de vitesse radiale	$m.s^{-1}$
$v_{\theta, lames}$	Vitesse tangentielle des lames racleuses	$m.s^{-1}$
$x_i$	Fraction en nombre de la classe i	-
$X_{mg}$	Fraction massique de glace	-
$X_{mg,eq}$	Fraction massique de glace à l'équilibre	-
$w_i$	Fraction en masse de la classe i	-

## Lettres grecques

$\alpha$	Coefficient de nucléation	$nb.s^{-1}m^{-3}K^{-1}$
$\alpha_{NS}$	Coefficient de nucléation secondaire	
$\beta$	Coefficient de croissance	$m s^{-1}K^{-1}$
$\gamma$	Constante pour la nucléation cristalline	
$\delta, \zeta, \kappa$	Constantes pour la croissance cristalline	-
$\dot{\gamma}$	Vitesse de cisaillement	$s^{-1}$
$\dot{\gamma}_{moy}$	Vitesse de cisaillement moyenne	$s^{-1}$
$\lambda$	Conductivité thermique	$W.m^{-1}.K^{-1}$
$\mu$	Viscosité d'une suspension	Pa.s
$\mu_0$	Viscosité de la solution à la température de congélation commençante	Pa.s
$\mu_{app}$	Viscosité apparente du sorbet	Pa.s
$\mu_{\phi c}$	Viscosité de la phase continue	Pa.s
$\mu_{sol,rés}$	Viscosité de la solution résiduelle	Pa.s
$\Delta\mu_c$	Différence de potentiel chimique	$J.mol^{-1}$

$\mu_{cs}$	Potentiel chimique dans la solution	$J.mol^{-1}$
$\mu_{cc}$	Potentiel chimique dans la phase cristal solide	$J.mol^{-1}$
$\nu$	Viscosité cinématique	$m^2.s^{-1}$
$\rho$	Masse volumique	$kg.m^{-3}$
$\sigma$	Contrainte de cisaillement	Pa
$\Phi_v$	Facteur de forme volumique	
$\Phi_s$	Facteur de forme surfacique	
$\phi_{v,g}/\phi_g$	Fraction volumique de glace	$m^3\text{glace}/m^3\text{mélange}$
$\Phi_{v,g,eq}$	Fraction volumique de glace à l'équilibre	
$\phi_g$	Fraction volumique de glace	
$\phi_{g,0}$	Fraction volumique initiale de glace	
$\psi$	Distribution de taille des cristaux exprimée en densité de population	$nb.m^{-4}$
$\omega$	Fraction massique de sucre dans la solution	
$\omega_0$	Fraction massique initiale de sucre dans la solution	
$\omega_{ms,r}$	Fraction massique de sucre dans la solution résiduelle	
$\Omega_{lames}$	Vitesse de rotation des lames	$rad.s^{-1}$
$\Delta G_c$	Energie d'activation de nucléation	J
$\Delta H_f$	Chaleur latente de fusion à 0°C par unité de masse	$J.kg^{-1}$
$\Delta H_f'$	Chaleur latente de fusion à 0°C par mole	$J.mol^{-1}$
$\Delta L$	Taille d'une maille pour les classes de cristaux	m

## Indices

app	apparente
c	congélation, critique
e	externe, entrée
exp	expérimental
g	glace
i	initial, interne
mg	massique de glace
p	paroi
rac	racleur
t	total

## Nombres adimensionnels

$$Nu = \frac{hD}{\lambda} \quad \text{Nombre de Nusselt}$$

$$Pe = Pr \cdot Re \quad \text{Nombre de Péclet}$$

$$Pr = \frac{\mu C_p}{\lambda} \quad \text{Nombre de Prandtl}$$

$$Re_a = \frac{\rho u_a (D - D_r)}{\mu} \quad \text{Nombre de Reynolds axial}$$

$$Re_r = \frac{\rho N D_r^2}{\mu} \quad \text{Nombre de Reynolds de rotation}$$

$$Ta = \frac{2\pi N R_i (R_e - R_i)}{\nu} \sqrt{\frac{R_e - R_i}{R_e}} \quad \text{Nombre de Taylor}$$

## Divers

BLLS	Backward Laser Light Scattering
CFD	Computational Fluid Dynamic
CSD	Crystal Size Distribution
ECSR	Echangeur de Chaleur à Surface Raclée
FBRM	Focused Beam Reflectance Measurement
FF	Fluide Frigoporteur
FLLS	Forward Laser Light Scattering
MPG	MonoPropylène Glycol
MSMPR	Mixed Suspension Mixed Product Removal
PB	Population Balance
PBE	Population Balance Equation
VER	Volume Élémentaire Représentatif



# INTRODUCTION

---

Les produits **transformés** prennent de plus en plus de place dans notre régime alimentaire. Cette évolution quantitative a été suivie par l'évolution de l'importance accordée à la qualité nutritionnelle, sanitaire et organoleptique des aliments transformés. Parmi les critères de qualité les plus importants figure **la texture**, un paramètre qui dépend des ingrédients qui composent l'aliment, du procédé de fabrication et du mode de conservation.

Lors de leur élaboration, les produits **transformés** passent souvent par des traitements thermiques. Ce genre de traitement, ayant lieu dans des échangeurs de chaleur, peut être accompagné par des transformations biochimiques et/ou mécaniques du produit alimentaire. Le produit en cours de transformation peut être le siège d'un changement de phase, d'un écoulement polyphasique et dans certains cas d'un **cisaillement** élevé. La formulation et le niveau de température et du cisaillement conditionnent ces transformations et peuvent faire évoluer la structure et la texture du produit. La compréhension de l'effet de ces paramètres sur les différents phénomènes : les **transferts thermiques**, la **transformation** au sein du produit et l'**écoulement** de ses composants permettrait de prédire l'évolution du produit et de mieux maîtriser le procédé afin d'aboutir à la qualité souhaitée du produit final.

Les sorbets et les crèmes glacées sont parmi les produits qui passent par des traitements thermiques variés et connaissent d'importantes transformations structurales lors de leur élaboration. Dans ce cas de produits, il y a une impression largement répandue que les qualités organoleptiques d'une crème glacée ne dépendent que de la recette et de la compétence de son élaborateur, mais elles dépendent en fait très largement des technologies employées pendant la fabrication et du choix des paramètres opératoires.

La crème glacée est une structure complexe et multiphasique composée de glace, d'air et de matière grasse dispersée selon des tailles différentes, dans une phase continue (solution sucrée) formant la matrice. Le diagramme de fabrication comporte à son tour plusieurs opérations unitaires telles que le mélange des ingrédients, la pasteurisation, la pré-congélation et la congélation. 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 pré-congélation, 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. En effet, durant cette étape qui a lieu dans un échangeur particulier : échangeur à surface raclée ou freezer, différents phénomènes ont lieu. Il y a d'abord le refroidissement sous agitation du liquide contenant l'ensemble des ingrédients et appelé mix, au niveau de la paroi puis au centre de l'échangeur. Ensuite, il y a apparition de cristaux de glace et plus rarement de lactose. Les premiers cristaux apparaissent au niveau de la paroi de l'échangeur avant d'être raclés et de migrer vers l'intérieur et d'induire l'apparition d'autres cristaux. Les cristaux ainsi formés, vont se multiplier et croître et par conséquent, la viscosité du sorbet ainsi formé augmente. D'autres mécanismes tels que l'agrégation et l'attrition peuvent avoir lieu. Plusieurs phénomènes interagissent donc et déterminent l'évolution du produit. Cette succession - et même chevauchement - de phénomènes et de mécanismes se traduit par la 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.

Notre étude s'intéresse à cette étape de pré-congélation. L'objectif est de suivre l'évolution du sorbet dans l'échangeur de chaleur à surface raclée pendant sa congélation et de mieux comprendre les phénomènes ayant lieu durant cette étape afin de mieux maîtriser la texture du produit final : sorbet ou crème glacée. Trois phénomènes suscitent notre intérêt : les évolutions thermique et rhéologique du sorbet et la **crystallisation** de l'eau en glace. Nous cherchons particulièrement à comprendre l'influence des conditions opératoires (température de refroidissement, vitesse du raclage) et de quelques aspects liés à la formulation (concentration initiale en sucre, ajout du xanthane et comparaison à des mix commerciaux) sur le refroidissement du produit, sur sa viscosité et sur l'apparition et la croissance des cristaux de glace. Notre démarche alliant expérimentation et modélisation, s'inscrit dans la continuité d'une première étude sur les écoulements et les transferts thermiques lors de la fabrication d'un sorbet à l'échelle pilote et du laboratoire (Cerecero, 2003).

Dans la partie expérimentale, un protocole a été mis au point pour la conduite des essais de congélation des solutions sucrées modèles dans des conditions contrôlées de température et de raclage. Ces essais ont été effectués dans un simulateur expérimental d'échangeur à surface raclée. L'idée est de reproduire en discontinu l'évolution que suit au cours du temps une tranche de sorbet de l'entrée jusqu'à la sortie de l'échangeur industriel ou pilote (procédé continu). Nous avons de plus équipé le simulateur d'un viscosimètre afin de mesurer le couple exercé par le produit en cours de congélation sur un mobile. Ce couple est ensuite converti en viscosité apparente à l'aide de l'analogie de Couette. Nous avons également mis au point une technique photo-microscopique permettant de visualiser les cristaux, de connaître leur forme et d'estimer un ordre de grandeur de leur taille. Enfin, pour étudier l'évolution de la distribution de taille des cristaux de manière quantitative, nous avons employé une technique basée sur la réflexion d'un rayon laser focalisé et tournant à grande vitesse (FBRM : focused beam reflectance measurement). Durant toutes ces mesures, l'évolution thermique du produit est suivie grâce à un capteur de température plongé dans le produit. L'emploi de ces techniques nous a permis alors d'étudier les effets des paramètres du procédé et de la formulation sur les propriétés rhéologiques et la distribution de taille des cristaux.

Dans la partie modélisation, nous avons utilisé une approche couplant la modélisation de l'écoulement, des transferts thermiques et de la formation des cristaux afin de simuler la cristallisation du produit dans le procédé. Cette approche par modélisation peut permettre d'estimer certains paramètres difficilement mesurables expérimentalement et une meilleure compréhension des phénomènes étudiés (nucléation et croissance notamment).

Ce mémoire présente et analyse les mesures thermiques, rhéologiques et de tailles des cristaux de glace durant les expériences de congélation, ainsi que l'approche utilisée pour modéliser l'évolution de ces paramètres. Il comporte six chapitres.

Le premier chapitre présente une étude bibliographique axée sur quatre thèmes : la présentation de la structure et des procédés de fabrication de crème glacée, les écoulements et les transferts thermiques dans un échangeur à surface raclée, la cristallisation et enfin la caractérisation rhéologique des sorbets et crèmes glacées. Dans ce chapitre, une attention particulière a été consacrée au thème de la cristallisation. Nous avons défini les phénomènes qui déterminent la cinétique de ce phénomène de changement de phase, et examiné les techniques les plus adaptées qui pourront être utilisées ultérieurement dans la partie expérimentale pour estimer la

distribution de la taille des cristaux. Ainsi, nous décrivons les phénomènes thermodynamiques et cinétiques de la cristallisation d'une façon générale, puis nous nous intéressons plus particulièrement à la cristallisation de la glace dans les échangeurs à surface raclée. Nous faisons ensuite l'inventaire des diverses techniques employées pour étudier la distribution de la taille des cristaux en évoquant les avantages et les limites - relativement à notre étude - de chaque technique. Enfin, nous répertorions les différentes approches existantes pour la modélisation de l'écoulement et du transfert thermique dans un ECSR et plus précisément de la cristallisation. Nous nous intéresserons plus particulièrement à l'approche par bilan de population utilisée pour modéliser la dispersion de tailles des cristaux.

Le deuxième chapitre présente les matériels et les méthodes utilisés dans notre étude expérimentale. Nous présentons dans ce chapitre le simulateur expérimental d'échangeur à surface raclée, le protocole suivi pour la conduite des essais et les différentes méthodes de mesure mises au point et utilisées pour le suivi thermique, l'étude rhéologique et granulométrique lors de la congélation des différentes solutions dans les conditions étudiées.

Le troisième chapitre présente les résultats obtenus lors de l'étude rhéologique. Nous présentons tout d'abord l'évolution des mesures du couple dans les conditions de référence choisies. Ces mesures sont ensuite converties en viscosités en utilisant l'analogie de Couette, puis comparées aux valeurs données par les modèles déjà établis. Les évolutions des mesures rhéologiques sont présentées en fonction du temps, de la température et de la fraction de glace déduite à partir des températures mesurées en supposant l'équilibre thermodynamique dans le produit. Nous analysons et interprétons par la suite les effets des paramètres étudiés sur ces évolutions par rapport aux résultats attendus.

Le quatrième chapitre présente la mise au point d'une technique microscopique pour caractériser la forme et la taille des cristaux à une température donnée.

Le cinquième chapitre présente les résultats des mesures du nombre et de la taille des cristaux pendant les essais de congélation avec une seconde technique optique (FBRM). Dans cette partie, nous présentons les résultats de manière analogue à celle du troisième chapitre : évolutions dans le cas de référence puis aux différentes conditions opératoires étudiées.

Le dernier chapitre est consacré à la modélisation. Nous y représentons les différentes approches possibles pour décrire les écoulements, les transferts et la cristallisation dans un échangeur à surface raclée, puis nous expliquons l'approche utilisée et décrivons le modèle employé. Nous analysons également la sensibilité de ce modèle aux principaux paramètres, avant de le confronter aux résultats expérimentaux.

Enfin, nous résumons les principales tendances observées et les interprétations proposées et donnons quelques perspectives pour les études à venir.



# Etude Bibliographique



# Chapitre I – ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

## I.1 PROCÉDES DE FABRICATION DES SORBETS ET CRÈMES GLACÉES

### I.1.1 Structure et ingrédients

La crème glacée est une combinaison d'une mousse et d'une émulsion partiellement congelées (Figure I-1). Ce système hétérogène et complexe comprend notamment des globules gras, des bulles d'air et un réseau de cristaux de glace, tous dispersés dans une solution aqueuse visqueuse macromoléculaires (Stanley *et al.*, 1996).

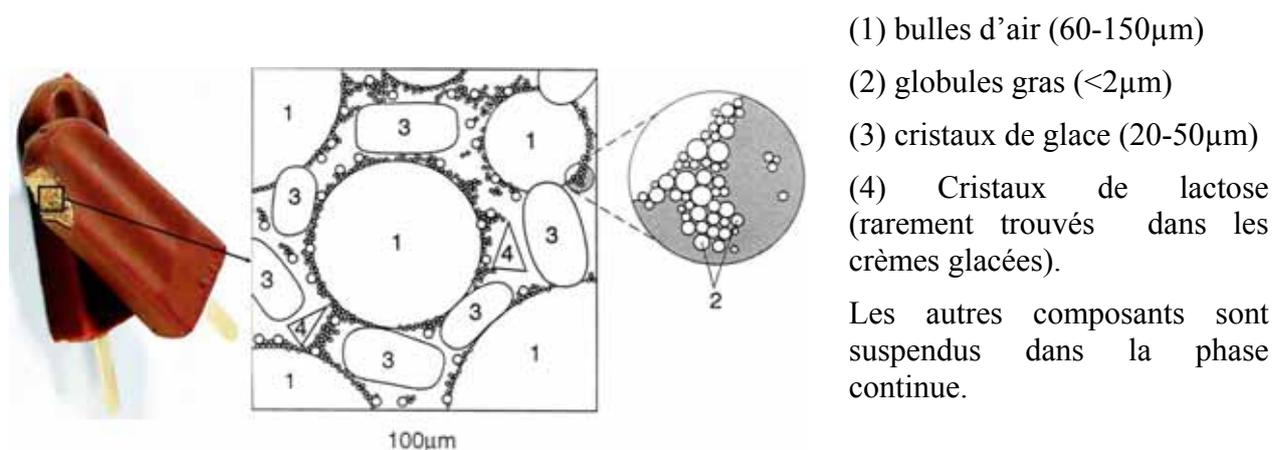


Figure I-1. Structure de la crème glacée (Marshall et Goff, 2003)

Les proportions de ces différentes phases varient selon la formule. Généralement, la crème glacée est composée d'environ 50% en volume d'air incorporé. Le reste est un mélange de 60-65% d'eau en poids, de 10-15% de matière grasse, 10% de solides de lait, 15% de sucres. La différence principale entre crèmes glacées et sorbets est que ces derniers ne contiennent pas de matière grasse. L'eau se trouve dans cette structure à la fois dispersée et dispersante. La phase dispersée sous forme de cristaux, est indisponible comme solvant pour les autres ingrédients et comme réactif pour d'éventuelles réactions biochimiques. La phase dispersante consiste en de l'eau liée aux différents polymères présents tels que les protéines et les hydro-colloïdes ajoutés.

### I.1.2 Fabrication des crèmes glacées

La fabrication des crèmes glacées est un ensemble de plusieurs opérations unitaires. Ces étapes sont détaillées sur la Figure I-2. Sur cette figure, nous présentons également les différents phénomènes qui peuvent avoir lieu et les principaux facteurs dont les industriels tiennent compte.

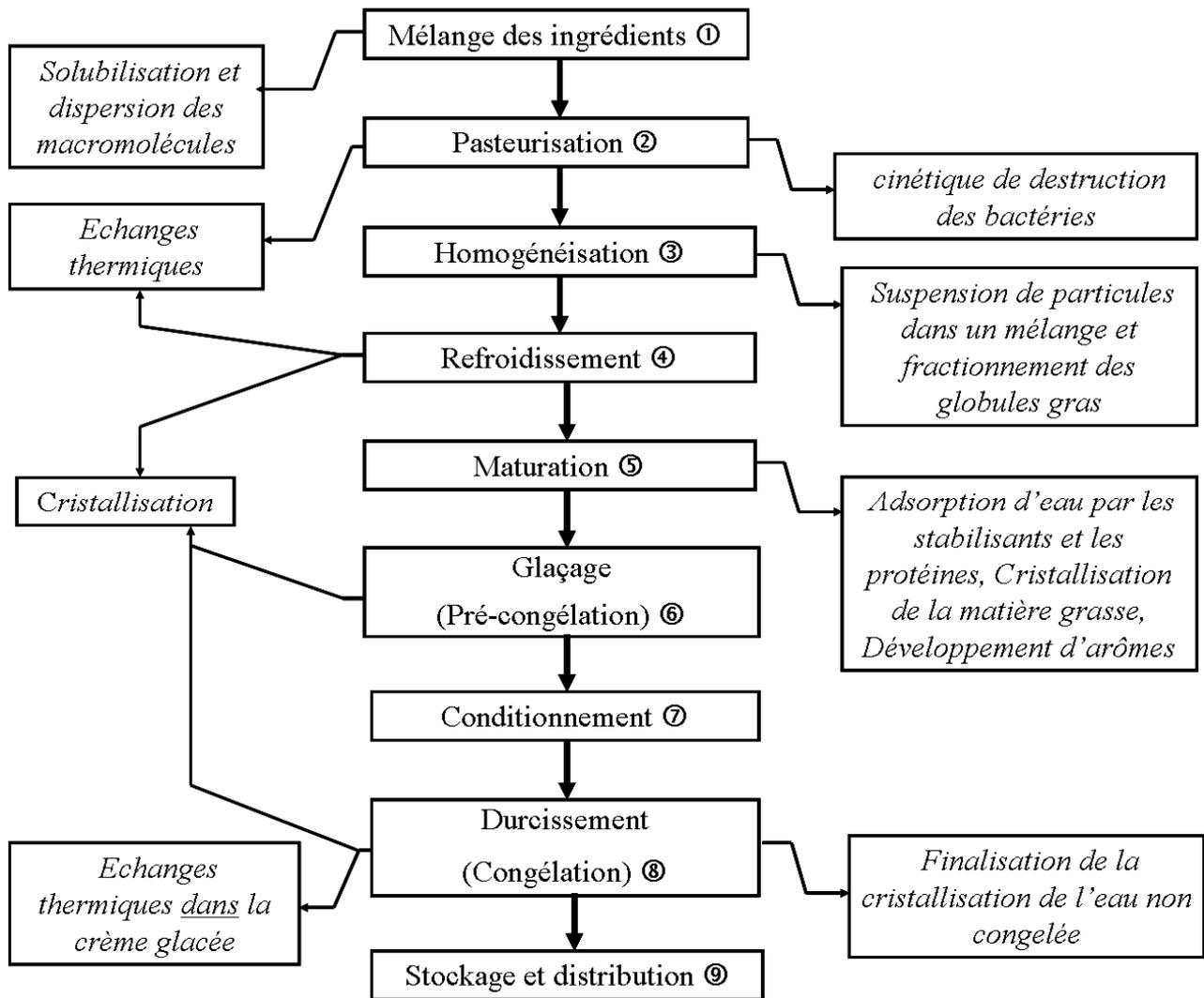


Figure I-2. Procédé de fabrication de la crème glacée

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 crèmes glacées par congélation et surgélation.

## □ 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. Par exemple, dans un lait à 3,5% de matières grasses, l'homogénéisation réduit le diamètre moyen du globule gras de 3,3 à 0,4  $\mu\text{m}$  (Walstra et Jenness, 1984 d'après Goff, 1997). Cette diminution de la taille des globules gras offre une meilleure capacité au fouettage et un produit final plus crémeux et plus uniforme. Le mix est ensuite **refroidi** avant la **maturation**. Cette dernière étape correspond à une maturation physico-chimique : 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. Une certaine augmentation de la viscosité survient 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 vis à vis de la fonte. D'autres ingrédients tels que les arômes, les colorants et les fruits peuvent être ajoutés.

## □ Congélation du mix

La congélation de la crème glacée est constituée de deux étapes distinctes: le glaçage et le durcissement.

Le **glaçage** (ou **pré-congélation**) du mix s'effectue en continu dans un échangeur de chaleur à surface raclée appelé "freezer" permettant une formation rapide des cristaux de glace et l'incorporation des bulles d'air (Figure I-3). Il est à la fois un échangeur de chaleur à surface raclée et un mélangeur. Il est équipé d'un rotor en acier inoxydable muni de lames racleuses qui tournent à 100-200 tours par minute à l'intérieur d'un tube métallique.

Ces lames racleuses permettent d'arracher les cristaux de glace formés à la surface. Pour congeler l'eau, on utilise des fluides frigorigènes tels que l'ammoniac que l'on fait évaporer dans une double enveloppe à des températures comprises entre -30 et -20°C.

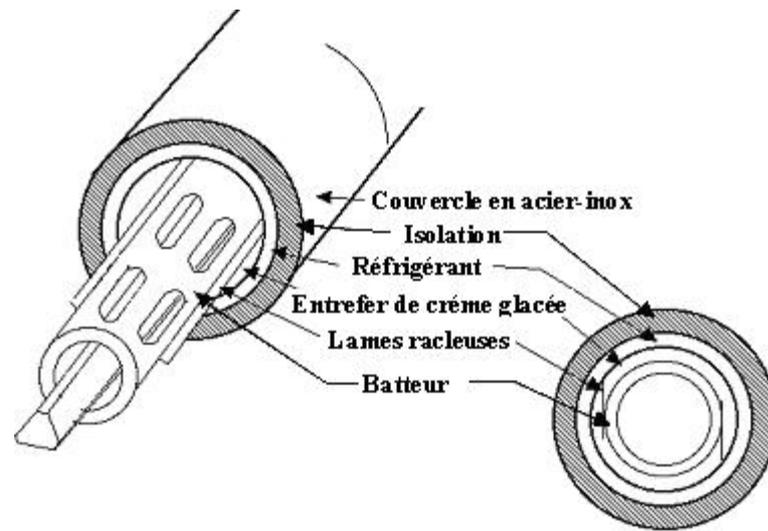


Figure I-3. Schéma du Freezer

Le glaçage doit être réalisé le plus rapidement possible afin d'obtenir des cristaux de glace de petite taille. Le mix entre à une température proche de  $0^{\circ}\text{C}$  et à la sortie, les températures peuvent varier entre  $-3,5$  et  $-7^{\circ}\text{C}$  en fonction du type du produit fabriqué. En effet, la température de sortie correspond à une concentration de cristaux de glace et donc à une consistance. Des températures de sortie du produit plus basses que  $-10^{\circ}\text{C}$  peuvent être obtenues dans des systèmes à deux étapes de congélation. Plus récemment, pour obtenir des températures de sortie de l'ordre de  $-15^{\circ}\text{C}$ , des extrudeurs bivis dits "à basse température" ont été utilisés (Bollinger *et al.*, 2000, Windhab *et al.*, 2001). Une fois que le mix est pré-congelé pendant le glaçage, il va être conditionné selon le produit désiré et va subir le **durcissement** ou congélation finale. Dans cette étape, le produit passe dans un tunnel de congélation à convection forcée d'air où les températures sont de l'ordre de  $-30$  à  $-40^{\circ}\text{C}$  afin d'obtenir un produit en sortie à  $-20^{\circ}\text{C}$  au centre du produit. Le produit est alors entreposé à une température réglementaire de  $-23^{\circ}\text{C}$ . Cette température doit être maintenue pendant toute la chaîne du froid afin d'éviter des remontées de température du produit qui pourraient être néfastes à la qualité finale du produit. Les variations de température provoquent une fusion partielle et une recristallisation sous forme de cristaux de glace plus gros au cours du stockage (maturation d'Ostwald).

**Dans notre étude, nous nous intéressons à l'opération de glaçage (cristallisation dans le freezer), une étape importante au cours de laquelle le produit subit un changement de phase, et qui conditionne sa qualité finale. Pour comprendre cette opération, nous allons tout d'abord décrire succinctement le fonctionnement des échangeurs de chaleur à surface raclée,**

notamment les écoulements et les performances thermiques, puis nous décrivons les phénomènes thermodynamiques et cinétiques de cristallisation dans le freezer.

## ***I.2 ECHANGEURS DE CHALEUR A SURFACE RACLEE (ECSR)***

### ***I.2.1 Ecoulements***

L'écoulement d'un fluide dans un ECSR correspond à celui existant entre deux cylindres coaxiaux en rotation, appelé écoulement de Couette où le cylindre intérieur tourne et le cylindre extérieur est fixe. La structure des écoulements de Couette a été étudiée par Cognet (1984), Härröd (1986).

Différents modes d'instabilités apparaissent en fonction de la vitesse de rotation : Pour des vitesses de rotation faibles, l'écoulement est purement laminaire ; lorsque la vitesse de rotation augmente au-delà d'une certaine valeur critique, des structures toroïdales axisymétriques apparaissent. Celles-ci sont désignées par le nom de tourbillons ou vortex de Taylor. Pour des vitesses de rotation encore plus grandes, les tourbillons deviennent eux-mêmes instables avec apparition d'ondes azimutales. Au-delà, l'écoulement devient turbulent avec présence de tourbillons, puis totalement turbulent.

Si l'on impose un débit axial, l'écoulement est appelé écoulement de Couette-Poiseuille. Les tourbillons de Taylor apparaissent alors pour une valeur de vitesse de rotation plus élevée qu'en l'absence de débit. A fort débit, les tourbillons de Taylor passent d'une configuration toroïdale à une configuration spirale.

La transition entre les différents régimes est caractérisée par le nombre de Taylor  $Ta$ , qui indique l'importance des forces d'inertie tangentielles par rapport aux forces visqueuses et le nombre de Reynolds axial,  $Re_a$ . Ces nombres sont définis comme suit :

$$Re_a = \frac{\rho u_a (D - D_r)}{\mu} \text{ est le nombre de Reynolds axial (Equation I-1)}$$

où  $(D-D_r)$  est le diamètre hydraulique correspondant à l'écoulement annulaire entre le diamètre interne de la paroi d'échange  $(D)$  et le diamètre du rotor  $(D_r)$ .

$$u_a = \frac{\dot{V}}{\pi(D^2 - D_r^2)/4} \text{ est la vitesse débitante axiale moyenne (Equation I-2)}$$

$$Ta = \frac{2\pi \cdot N_{mob} \cdot R_i (R_e - R_i)}{v} \sqrt{\frac{R_e - R_i}{R_e}} \text{ est le nombre de Taylor (Equation I-3)}$$

où  $N_{mob}$  est la vitesse du cylindre interne,  $R_i$  le rayon du cylindre interne,  $R_e$  le rayon intérieur du cylindre externe et  $v$  est la viscosité cinématique du fluide étudié.

Nouar (1986) a étudié l'écoulement de Couette-Poiseuille pour un fluide non Newtonien rhéofluidifiant. Il propose une généralisation pour les nombres de Taylor et de Reynolds. Härröd (1986) propose une carte des régimes d'écoulement. En l'absence de débit axial, pour un entrefer faible devant le diamètre du rotor, les tourbillons de Taylor apparaissent pour  $Ta = 41,3$  (Steffe, 1999). On définit parfois également le nombre de Reynolds de rotation par :

$$Re_r = \frac{\rho N_{mob} D_r^2}{\mu} \text{ (Equation I-4)}$$

### ***1.2.2 Transfert thermique interne sans changement de phase***

Pour estimer les échanges thermiques sans changement de phase au sein des ECSR, on utilise couramment des corrélations adimensionnelles pour estimer le coefficient de transfert interne (entre la surface interne de la paroi raclée et le produit). Ben Lakhdar (1998) et Cerecero (2003) ont compilé un grand nombre de travaux. L'intensité des transferts thermiques peut être estimée en fonction de la vitesse de rotation des lames racleuses ( $Re_r$ ), du débit ( $Re_a$ ) et de la nature du fluide ( $Pr$ ). Elle est en général représentée par une corrélation du type suivant :

$$Nu = a Re_a^b Re_r^c n_l^d Pr^e \text{ (Equation I-5)}$$

Où  $Nu = \frac{hD}{\lambda}$  est le nombre de Nusselt (Equation I-6).

$Re_a$  et  $Re_r$  sont les nombres de Reynolds axial et de rotation.

$n_l$  est le nombre de lames.

$Pr = \frac{\mu C_p}{\lambda}$  est le nombre de Prandtl (Equation I-7)

Les corrélations peuvent être issues d'une modélisation simplifiée des phénomènes ou être identifiées de façon purement empirique. Les corrélations de la littérature ont mis en évidence que l'influence du débit est en général faible par rapport à celle de la rotation des lames et le terme de Reynolds axial  $Re_a^b$  est couramment omis. Le nombre de Prandtl apparaît le plus souvent à la puissance 1/3. L'influence de la vitesse de rotation dépend du régime d'écoulement et donc de la gamme du nombre de Reynolds de rotation. Le nombre de Reynolds de rotation a moins d'influence en l'absence de tourbillons de Taylor (la puissance à laquelle intervient  $Re_r$  est souvent proche de 1/3) qu'en leur présence (la puissance à laquelle intervient  $Re_r$  est de l'ordre de 0,5 à 0,6). Ceci est logique puisque ces tourbillons intensifient les transferts.

### ***1.2.3 Transfert thermique interne avec changement de phase***

Si les travaux en transferts thermiques sans changement d'état sont très nombreux, peu de travaux traitent des transferts thermiques au sein des ECSR en présence de cristallisation. Le transfert thermique associé dépend du type de nucléation : hétérogène (au niveau des parois) ou homogène (dans la masse du produit).

Si la nucléation est hétérogène c'est-à-dire a lieu en paroi, l'application directe des corrélations établies sans changement de phase n'est pas possible puisque c'est bien davantage la chaleur latente de cristallisation qui intervient plutôt que la capacité thermique massique. Dans ce cas, le mécanisme régissant le transfert de chaleur est l'avancement d'un front de congélation au niveau de la surface interne de la paroi d'échange entre deux raclages (problème de type Stefan). Il y a également échange de chaleur entre ce front et le produit (situé loin de la paroi) qui reste à une température supérieure (Vaessen *et al.*, 2002 ; Geoffroy et Mergui, 2002).

Si la nucléation est homogène, c'est-à-dire a lieu loin de parois, le transfert au niveau de la surface interne de la paroi d'échange entre deux raclages est similaire à une simple diffusion de la chaleur (en milieu semi-infini) sans changement de phase. Au passage d'une lame, la solution est sous-refroidie au niveau de la paroi. Elle est ensuite mélangée à la solution se trouvant loin de la paroi où la nucléation et la croissance de cristaux ont lieu. Dans ce cas, les corrélations établies sans changement de phase sont a priori mieux applicables (car la chaleur est bien transférée sous forme sensible au niveau de la paroi, même si elle est convertie ensuite en chaleur latente loin des parois), à condition de tenir compte de la température réelle du produit et de la capacité thermique apparente.

Pour les crèmes glacées, dont la composition est complexe, les phénomènes ne sont pas aussi simples que ceux décrits ci-dessus, de nombreuses études portent sur l'influence des différents constituants, même présents en faible quantité, (agent abaissant la température de congélation, agent retardant ou favorisant la nucléation, agent limitant la diffusion de l'eau) sur la cristallisation de l'eau (Bollinger *et al.*, 2000 ; Trgo *et al.*, 1999 ; Flores et Goff, 1999). Russel *et al.* (1999) ont étudié la distribution de tailles des cristaux produits au sein d'un ECSR pour une crème glacée. En plus de la nucléation, les mécanismes suivants ont lieu : croissance (suite à une migration du germe vers une zone froide et/ou diluée), fonte (zones chaudes et/ou concentrées, échauffement dû au frottement des lames et à la dissipation visqueuse), agrégation (favorisée par une vitesse élevée des lames). Il semble, pour simplifier, que pour des solutions aqueuses peu concentrées (en l'absence d'additifs particuliers) la cristallisation soit limitée par les transferts thermiques (équilibre thermodynamique local, nucléation et formation de la glace sur la paroi) mais que pour des produits plus complexes, la cinétique de cristallisation intervienne également, voire qu'elle prédomine (déséquilibre thermodynamique, nucléation et croissance dans la masse du produit).

En ce qui concerne les transferts thermiques lors de la congélation de solutions aqueuses simples dans les ECSR, on trouve très peu d'études proposant des corrélations spécifiques.

Dinglinger (1964) a travaillé sur le transfert de chaleur lors du refroidissement et de la congélation de solutions de saccharose et de NaCl dans un échangeur de chaleur à surface raclée vertical possédant deux lames rigides. Il propose la corrélation suivante qui diffère nettement de celle qu'il propose en refroidissement sans changement de phase.

$$Nu = 141000 Re_r^{0,83} Pr^{3,32-0,332 \ln(Pr)} \left( T_e^* / T_s^* \right)^{1,76-0,22 \ln \left( T_e^* / T_s^* \right)} \quad (\text{Equation I-8})$$

$T_e^*$  et  $T_s^*$  : températures adimensionnelles d'entrée et de sortie de la solution aqueuse

Le terme correctif (en  $T_e^* / T_s^*$ ) dépend notamment de l'écart entre la température d'entrée et la température de congélation commençante. En effet, dans cette étude, une partie de l'échangeur sert d'abord à refroidir le fluide jusqu'au début de la congélation qui se produit dans la deuxième partie, ce qui complexifie l'analyse.

De Goede et De Jong (1993) ont étudié, quant à eux, la cristallisation du p-xylène dans un ECSR pour un régime d'écoulement turbulent pleinement développé. Ils proposent un modèle combinant la théorie de la pénétration (transfert près de la paroi) et la corrélation de Gnielinski (1975) pour les transferts en écoulement annulaire (transfert au sein du fluide). La situation est néanmoins très éloignée de celle de la congélation d'une solution aqueuse avec cristallisation au niveau de la paroi.

Bel et Lallemand (1999) ont mené une étude expérimentale sur un coulis de glace eau-éthanol généré au niveau d'un échangeur de chaleur à surface brossée. Ils analysent les changements de phase de part et d'autre de la paroi d'échange : ébullition d'un fluide frigorigène (dans la double enveloppe) formation du coulis de glace (du côté interne, brossée, de la paroi). Ils ont établi une corrélation empirique qui prédit les valeurs expérimentales du nombre de Nusselt interne :

$$Nu = (Re_a + Re_r)^{0,165} Pr^{0,211} \quad (\text{Equation I-9})$$

Dans cette corrélation, le nombre de Prandtl tient compte du changement d'état car il inclut une capacité thermique massique apparente, la viscosité prise en compte est également celle du coulis et non de la solution. L'addition des nombres de Reynolds axial et de rotation tient compte de la composition des deux vitesses et fait que la relation donne un coefficient non nul en l'absence de rotation. On observe que l'influence prédite de cette somme des nombres de Reynolds est faible (puissance 0,165). Les auteurs indiquent que cette corrélation pourrait encore être

améliorée par une meilleure prise en compte de la fraction de glace et qu'elle tient imparfaitement compte de la vitesse de rotation.

Ben Lakhdar (1998) a lui aussi étudié la congélation d'une solution aqueuse d'éthanol (10 à 20%) mais dans un échangeur à surface raclée à l'aide de deux lames rigides dont les extrémités ont été placées à 1 ou 3 mm de la paroi. Il propose une corrélation générale qui fait intervenir à la fois le nombre de Reynolds axial, le nombre de Reynolds de rotation et la fraction massique initiale en éthanol de la solution.

$$\text{Nu} = 4,468 \text{Re}_r^{0,381} \text{Re}_a^{0,270} X_{m,\text{éthanol}}^{0,804} \quad (\text{Equation I-10})$$

L'auteur ne fait pas apparaître le nombre de Prandtl (défini, comme par Bel, à partir des propriétés apparentes du mélange diphasique) car son influence n'est pas significative. La corrélation montre une forte influence de la concentration en éthanol. Mais, à priori, la prise en compte de cette influence n'est valable que pour le couple eau-éthanol car un autre soluté (à même fraction massique) induirait notamment un abaissement cryoscopique différent (de ce point de vue, il vaudrait d'ailleurs mieux considérer la fraction molaire que massique)

Hong *et al.* (2001) et Kawaji *et al.* (2000) ont étudié la congélation de saumures dans un ECSR. Mais ils ne proposent pas de corrélation pour prédire les transferts.

Cerecero R. *et al.* (2003) ont effectué une étude thermique de la cristallisation (congélation) d'une solution eau-sucre dans un ECSR à l'échelle pilote. Ils ont pu établir une corrélation empirique permettant de prédire l'intensité des transferts, elle relie le nombre de Nusselt au nombre de Reynolds de rotation et à la fraction massique initiale en saccharose (l'influence du débit est négligeable). Les auteurs ont introduit un Nombre de Prandtl formé à partir de propriétés apparentes du mélange diphasique et qui tient compte partiellement du changement de phase. Cependant l'amélioration n'est pas significative, sans doute à cause de la diversité des phénomènes mis en jeu que le nombre de Prandtl à lui tout seul, ne peut pas traduire.

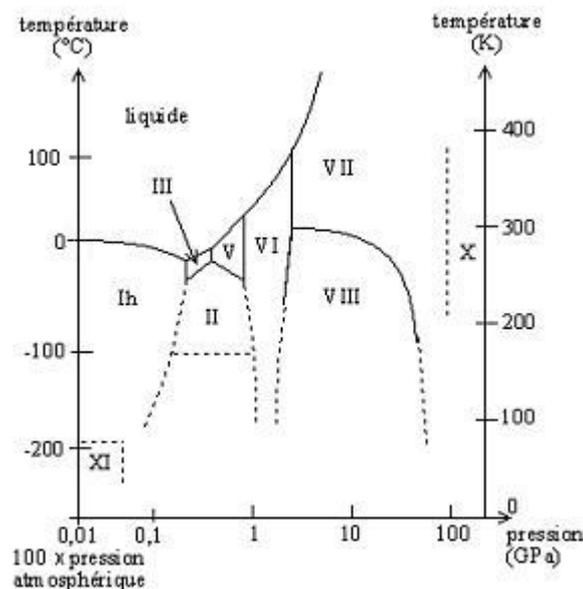
$$\text{Nu} = 0,632 \cdot \text{Re}_r^{0,61} \cdot \omega_0^{0,34} \quad (\text{Equation I-11})$$

Enfin de cette partie sur les écoulements et les transferts thermique dans l'ECSR, notons que plusieurs études ont mentionné et/ou étudié les hétérogénéités de la température (Rao et Hartel, 2006, Dumont *et al.* 2000) et de cisaillement (Fayolle *et al.*, 2005) dans les ECSR notamment à de faibles vitesses de raclage, ce qui affecte davantage le produit en cours de transformation et rend la caractérisation des différents phénomènes plus complexes.

### I.3 NOTIONS THERMODYNAMIQUES DE LA CRISTALLISATION

#### I.3.1 Diagramme des phases de l'eau pure

L'eau est le constituant qui nous intéresse le plus dans notre étude puisque c'est l'élément qui va se transformer en glace lors de l'opération de glaçage dans le freezer. Il est donc important de connaître son diagramme de phase liquide solide présenté ci-dessous (Figure I-4).



**Figure I-4. Diagramme de phase solide-liquide de l'eau. Les traits en pointillés représentent des estimations et des extrapolations des limites des domaines ([www.wikipedia.org](http://www.wikipedia.org)).**

La glace peut apparaître selon les conditions de température et de pression sous plus de dix formes morphologiques différentes, numérotées de I à XI représentées dans la Figure I-4. En plus de ces formes cristallines, la glace existe sous une forme amorphe ou vitreuse. Cette forme est caractérisée par une mobilité réduite des molécules par rapport aux formes cristallines (Blanchard et Franks, 1987). Durant le refroidissement de l'eau à la pression atmosphérique, la glace de forme hexagonale dite de forme I est toujours obtenue. La glace I présente une augmentation de volume

de 9% par rapport à l'eau liquide lors de la congélation. Dans le cas de la congélation de l'eau pure à la pression atmosphérique, toute l'eau va se transformer en glace à la température de 0°C.

### I.3.2 Abaissement du point de congélation de l'eau dans une solution aqueuse

On considère maintenant le cas d'une solution aqueuse constituée d'eau et d'au moins un soluté. La présence de ce soluté provoque un abaissement de la température de solidification de l'eau vers les températures négatives, et ce d'autant plus que la concentration du soluté est importante. La Figure I-5 compare les courbes de congélation de l'eau pure et d'une solution aqueuse de sucre.

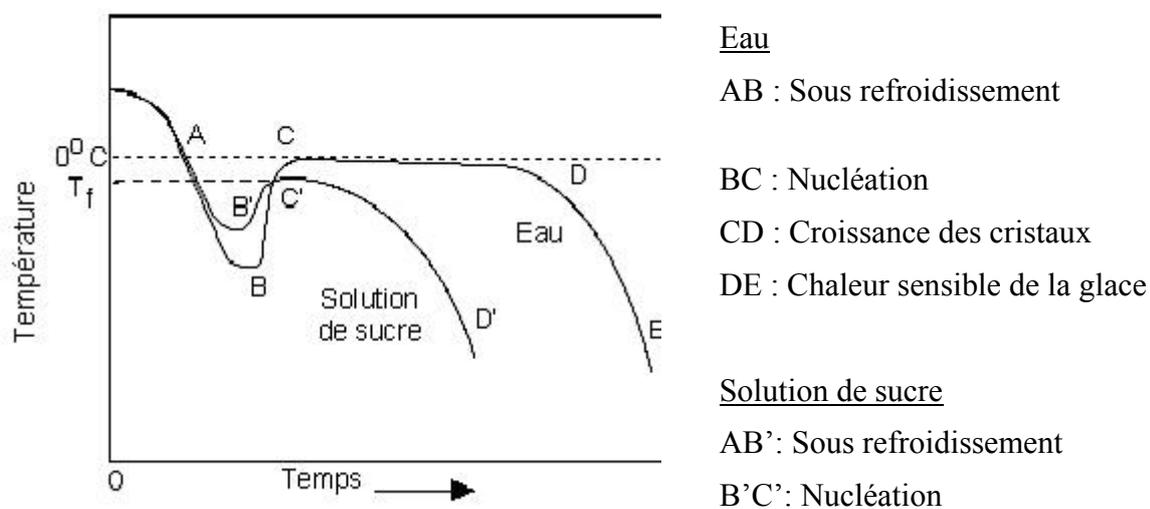


Figure I-5. Abaissement du point de congélation de l'eau dans une solution aqueuse (Goff, 1995)

Dans le cas de l'eau pure, après une phase de surfusion, la température reste constante (0°C). Dans le cas d'une solution aqueuse, après le phénomène de surfusion, la température atteint la température de congélation commençante (plus basse que celle de l'eau pure). Ensuite, la température ne reste pas constante, mais descend rapidement. L'abaissement du point de congélation est probablement une des propriétés les plus importantes à connaître pour la conception et le dimensionnement de l'équipement de congélation d'un produit alimentaire liquide (Heldman, 1981).

Cet abaissement correspond à l'égalité entre le potentiel chimique de l'eau et celui de la glace, au point de congélation. Aux faibles concentrations (coefficient d'activité égal à 1), il peut être exprimé en fonction du poids moléculaire du soluté dans la solution par l'application de la loi de Raoult relative à l'abaissement cryoscopique :

$$\frac{T_c - T_{c0}}{T_{c0}} = \omega_0 \frac{M_{\text{eau}}}{M_{\text{soluté}}} \frac{R T_{c0}}{\Delta H_f'} \quad (\text{Equation I-12})$$

Où  $T_c$  est la température de congélation commençante de la solution,  $T_{c0}$  celle de l'eau pure,  $\omega_0$  la fraction massique de soluté,  $M_{\text{eau}}$  et  $M_{\text{soluté}}$  les masses molaires et  $\Delta H_f'$  la chaleur latente molaire de fusion de la glace.

### 1.3.3 Diagramme de phase de la solution aqueuse de sucre

Considérons un système initialement à l'état liquide. Au cours du refroidissement, la solution va atteindre l'une ou l'autre ligne du liquidus selon qu'on se trouve à gauche ou à droite du point eutectique (Figure I-6).

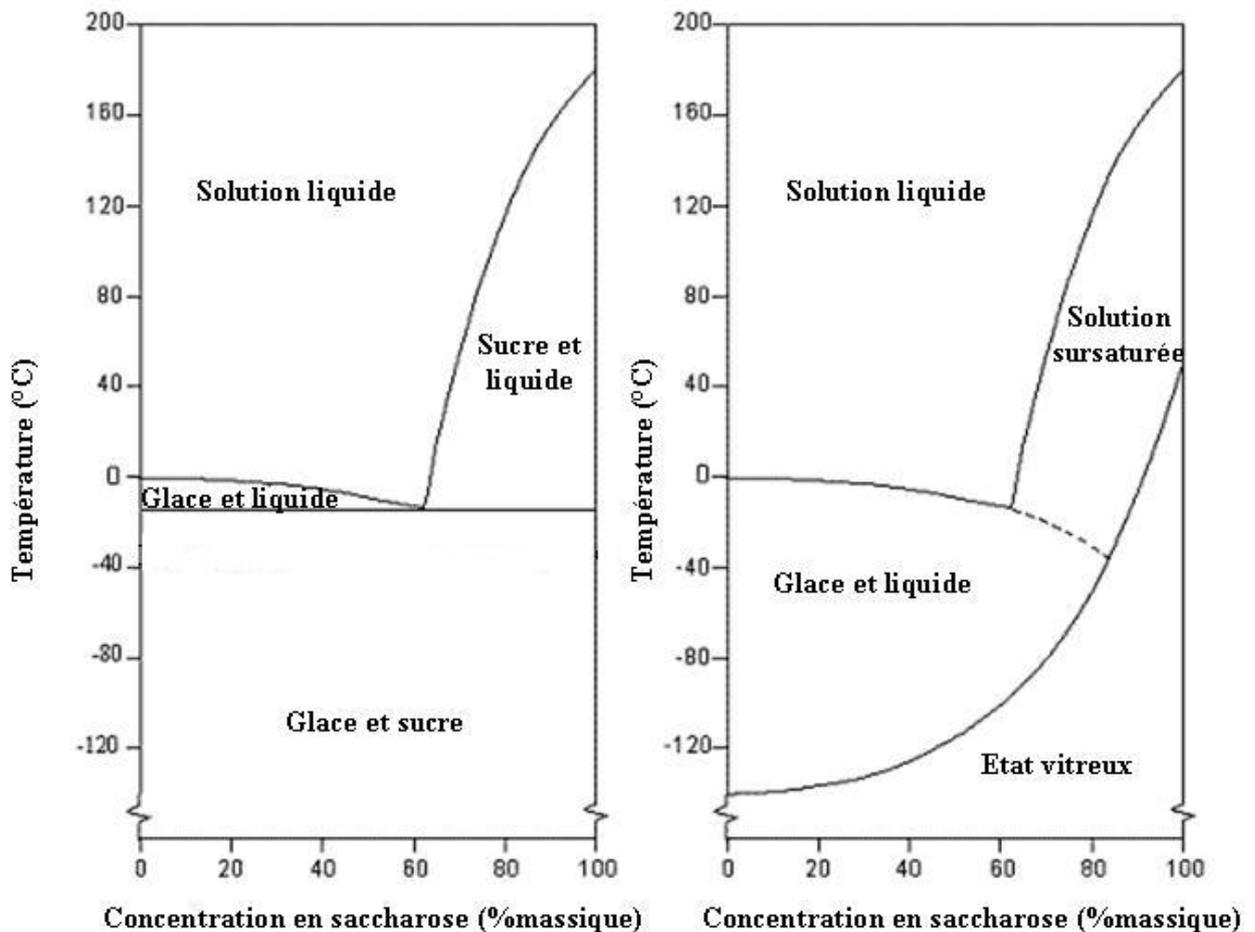


Figure I-6. Diagrammes de phase d'une solution aqueuse : à gauche solution (eau+sucre) et à droite solution (eau+sucre+composants organiques) ([www.doitpoms.ac.uk](http://www.doitpoms.ac.uk)).

Dans le cas d'une solution peu concentrée (< 60%), c'est l'eau liquide qui cristallise en glace. Le premier cristal de glace apparaît – outre les problèmes de surfusion – lorsque l'on atteint la courbe de liquidus. Puis la fraction de la glace augmente progressivement au fur et à mesure de l'abaissement cryoscopique. La composition du liquide résiduel s'enrichit progressivement en soluté en suivant la courbe de liquidus, jusqu'à atteindre l'eutectique. A ce stade, tout le liquide résiduel se solidifie en masse.

Cependant, dans les systèmes alimentaires réels tels que les sorbets et les crèmes glacées, plusieurs composés organiques (matières grasses, protéines, additifs et stabilisants...) s'ajoutent à l'eau et au sucre. Le phénomène de formation des cristaux devient plus complexe, les eutectiques sont complètement éliminés et les états d'équilibre qui apparaissent dans les diagrammes de phase sont rarement atteints (Blond, 1991 d'après Woinet, 1997). Dans ces solutions, le liquide résiduel continue à se concentrer progressivement avec l'abaissement de la température, ce qui se traduit par une augmentation de sa viscosité jusqu'à une certaine limite (de  $10^{12}$  à  $10^{14}$  Pa.s selon les auteurs) où il se solidifie en structure métastable (Guegov, 1991).

#### □ Notion d'équilibre thermodynamique

Durant le procédé de congélation industrielle ; les systèmes alimentaires sont dans un état d'instabilité thermodynamique (Van Den Berg, 1971). Un certain écart à l'équilibre doit exister pour faire avancer la solidification. Mais beaucoup de systèmes évoluent de manière proche de l'état d'équilibre, de sorte que de bonnes approximations sont obtenues en supposant que le système est en équilibre complet à chaque instant (Worster, 1986 et Körber, 1988 d'après Woinet, 1997).

L'hypothèse de l'équilibre thermodynamique permet d'avoir des informations importantes sur l'évolution des différents paramètres thermo-physiques des systèmes étudiés : quantité de glace, quantité de sucre dans la solution résiduelle, viscosité apparente, chaleur spécifique ...en fonction de la température et de la concentration initiale en soluté.

## □ Sursaturation

La sursaturation est la force motrice pour la nucléation et la croissance des cristaux (Kashchiev et Van Rosmalen, 2003). Elle est définie par une différence de potentiel chimique  $\Delta\mu_c$  (en J/mol) du constituant qui cristallise :

$$\Delta\mu_c = \mu_{cs} - \mu_{cc} \quad (\text{en Jmol}^{-1}) \quad (\text{Equation I-13})$$

$\mu_{cs}$  et  $\mu_{cc}$  sont les potentiels chimiques de la molécule étudiée respectivement dans la solution et dans la phase cristal solide. La molécule a tendance à passer spontanément de la phase où son potentiel chimique est plus élevé vers la phase où il est plus faible. Lorsque  $\Delta\mu_c > 0$ , la solution est sursaturée. A partir de ce moment, la cristallisation est possible. La solution est saturée ou sous-saturée respectivement lorsque  $\Delta\mu_c = 0$  ou  $\Delta\mu_c < 0$  (Kashchiev et Van Rosmalen, 2003).

En utilisant les expressions thermodynamiques connues pour  $\mu_{cs}$  et  $\mu_{cc}$ , on peut présenter  $\Delta\mu_c$  sous la forme :

$$\Delta\mu_c = RT \cdot \ln(S) = RT \cdot \ln\left(\frac{C_s}{C_{eq}}\right) \quad (\text{Equation I-14})$$

$C_s$  est la concentration de la solution,  $C_{eq}$  est la concentration à l'équilibre ou à la saturation c'est-à-dire la solubilité,  $R$  est la constante des gaz parfaits,  $T$  est la température absolue, et  $S$  le degré de sursaturation ou la sursaturation relative.

Ainsi, les différents domaines de saturation de la solution sont définis: à  $S < 1$ ,  $S = 1$  ou  $S > 1$ , la solution est respectivement sous-saturée, saturée ou sursaturée. Il faut noter qu'en fait la sursaturation a été définie de plusieurs autres manières. Mais, la définition de la sursaturation la plus communément utilisée dans l'industrie est la différence :  $C_s - C_{eq}$ , dite sursaturation absolue (en  $\text{kg/m}^3$ , en  $\text{mol/m}^3$  ou en fractions molaires ou massiques).

## □ Zone métastable : le diagramme solubilité – sursaturation

Dans le cas d'un refroidissement d'une solution initialement caractérisée par la température  $T_i$  et la concentration  $C_i$  (point M sur la Figure I-7), on se déplace sur une horizontale, aussi longtemps que les cristaux n'apparaissent pas. Après franchissement de la courbe d'équilibre (ou

courbe de solubilité), les cristaux apparaissent très brutalement, à une température  $T_c$  qui correspond à une sursaturation initiale parfois très forte. Cette apparition brutale de cristaux se fait par nucléation primaire.

La zone délimitée par la courbe de solubilité et la courbe de sursaturation est une zone métastable. Il n'y a pas de cristallisation car la germination n'est pas spontanée, mais le système n'est pas stable du point de vue thermodynamique, la solution reste sursaturée. Si on ajoute des germes ou on introduit de l'énergie dans le système (par exemple par agitation), on peut provoquer une germination et la cristallisation consécutive. Une fois les cristaux nés, ils vont grossir par croissance, générer éventuellement de nouveaux germes par nucléation secondaire à la surface de cristaux ou par chocs des cristaux entre eux ou avec une paroi du cristalliseur, s'agglomérer, se briser, parfois changer de phase cristalline et éventuellement mûrir jusqu'à la température finale  $T_f$ .

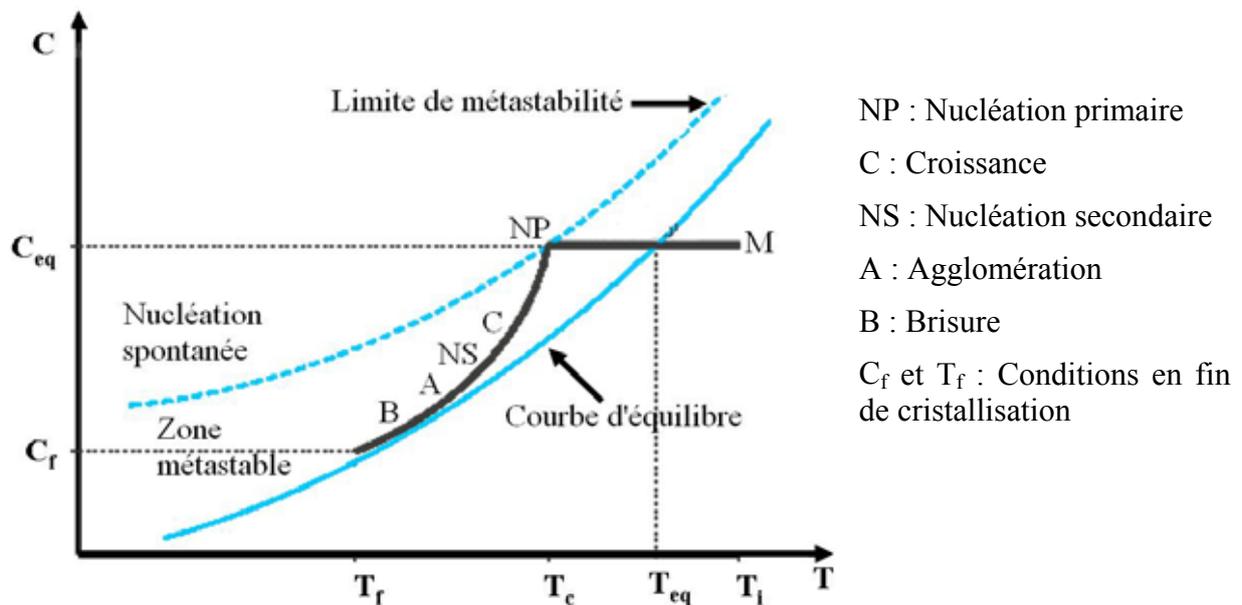


Figure I-7. Evolution de la concentration en solution au cours d'une cristallisation obtenue par abaissement de la température (Puel *et al.*, 2005).

Deux processus influencent la sursaturation pendant cette opération de deux façons inverses : le refroidissement tend à l'augmenter et la croissance des cristaux tend à l'abaisser. Si la vitesse de croissance est trop faible pour compenser le refroidissement, la sursaturation augmentera et la nucléation primaire devient plus probable (Klein *et al.*, 1994).

La courbe de sursaturation définit le lieu où une phase solide commence à se former dans la phase liquide. Elle ne correspond pas à un équilibre thermodynamique, elle représente la cinétique de germination (Mersmann, 1998 et Kim, 2001). En effet, la courbe de sursaturation dépend des

conditions opératoires telles que la vitesse d'agitation et la vitesse de refroidissement, les conditions hydrodynamiques du cristalliseur, la présence d'impuretés et l'ensemencement. Au contraire de la courbe de solubilité, il existe plusieurs courbes de sursaturation, qui ne représentent pas des équilibres thermodynamiques (Zhu, 2004).

**Dans le cas où le solvant liquide cristallise suite à un refroidissement au-dessous de son point de fusion (comme dans notre cas d'étude), il existe également une zone métastable limitée par la courbe de surfusion, on parle dans ce cas de sous-refroidissement plutôt que de sursaturation. Le sous-refroidissement est défini par :  $\Delta T = T_{\text{sat}} - T$  (Equation I-15), où  $T_{\text{sat}}$  est la température à l'équilibre ou la saturation.**

## ***I.4 MECANISMES ET ASPECTS CINETIQUES DE LA CRISTALLISATION***

### ***I.4.1 Nucléation***

La nucléation ou la germination est le premier stade de la cristallisation. Lors de ce processus, il y a formation des cristaux, appelés germes cristallins ou nucléus, au sein d'une solution sursaturée. Cette étape est d'un grand intérêt; elle détermine les caractéristiques du produit final (distribution des tailles des cristaux, morphologie, pureté,...). Elle est classée en deux catégories : la nucléation primaire et la nucléation secondaire. La nucléation primaire est dite homogène si elle est spontanée. Elle est hétérogène si elle a lieu sur une surface solide de nature physique ou chimique différente de celle du cristal. Enfin, la nucléation secondaire est provoquée par les cristaux de même espèce dans la solution.

#### **□ Nucléation primaire homogène**

Dans la théorie classique, les molécules dans la solution s'associent sous forme de clusters dont certains croissent jusqu'à une taille critique où ils deviennent stables dans les conditions de sursaturation du milieu. En d'autres termes, en ajoutant une molécule à un germe de rayon critique, il croît spontanément et devient un cristal. Si on en retire une molécule, il se dissout spontanément. Ce processus de construction est rapide et ne peut se poursuivre que dans une zone de sursaturation élevée (Mullin, 1972).

Du point de vue énergétique, la formation des nucléi stables est accompagnée par la libération d'une chaleur latente. D'autre part, ce processus nécessite la fourniture d'une certaine quantité d'énergie pour la création de la surface interfaciale. La somme de ces deux énergies correspond à la barrière énergétique à franchir pour donner naissance aux nouveaux germes qui vont devenir les cristaux. Cette énergie d'activation de germination est fonction du rayon du germe et de la tension interfaciale entre le germe et la phase liquide. Il existe une valeur maximale de cette énergie ( $\Delta G_c$ ) qui correspond au rayon critique du germe et qui peut s'exprimer en fonction de la sursaturation relative. Durant la congélation de la glace, ce rayon diminue lorsque la température est abaissée au-dessous du point de congélation. La taille du germe critique dans le cas de la nucléation homogène est estimée entre 20 et 120 Å à des températures entre -30 et -3°C respectivement. La vitesse de nucléation peut être exprimée par l'équation d'Arrhenius :

$$B_0 = A \cdot \exp\left(\frac{-\Delta G_c(S)}{kT}\right) \text{ (Equation I-16)}$$

$B_0$  : vitesse de nucléation ( $m^{-3}.s^{-1}$ )

A : terme préexponentiel ( $m^{-3}.s^{-1}$ )

T : température (K)

k : constante de Boltzman ( $1,381.10^{-23} J.K^{-1}$ )

$\Delta G_c$  : Energie d'activation de nucléation fonction de la sursaturation (J)

Dans le cas des milieux visqueux, l'augmentation considérable de la viscosité avec la surfusion restreint les mouvements moléculaires et inhibe la formation des structures ordonnées des cristaux. Ce comportement a été pris en compte en modifiant l'équation précédente en y incorporant un terme de viscosité, qui réduit la vitesse de nucléation. Ainsi, à des concentrations élevées du soluté, ou à des viscosités élevées, la barrière visqueuse devient plus importante que la force motrice de la sursaturation et la nucléation est inhibée (Hartel, 2001).

### □ Nucléation primaire hétérogène

La nucléation homogène a lieu rarement dans les situations réelles. Dans la plupart des cas de cristallisations industrielles, des solides étrangers offrant d'autres sites de nucléation des cristaux sont toujours présents pendant la production : poussières, parois, agitateur, sondes de détection, etc. La présence de ces sites induit la formation des nucléi à des sursaturations plus

basses que dans le cas de la nucléation homogène. C'est le phénomène de nucléation primaire hétérogène. Ce mécanisme domine car son énergie d'activation est beaucoup moins importante que celle de la nucléation spontanée.

La théorie de nucléation hétérogène est une extension directe de la théorie classique de la nucléation homogène. On suppose la formation d'un germe solide à la surface d'une particule étrangère. Les impuretés diminuent l'énergie d'activation de la germination critique qui devient plus petite que celle nécessaire à la formation du germe homogène. Pour contribuer à la nucléation hétérogène, les substances doivent remplir certaines conditions. Dans le cas de l'eau, Fennema et *al.* (1973) ont étudié les conditions que doivent remplir les agents nucléants pour favoriser la formation de la glace. Parmi ces conditions, on peut noter : une solubilité basse dans l'eau, une capacité à établir des ponts d'hydrogène avec les molécules d'eau et une petite taille. Parmi les agents qui ont été étudiés, on peut évoquer les minéraux de silicate (kaolinite, magnétite...), les stéroïdes (cholestérol), les protéines et les bactéries (ex. *Pseudomonas Syringae*).

#### □ Nucléation secondaire

La nucléation secondaire se produit dans une solution possédant déjà des cristaux formés. La nucléation secondaire est un des mécanismes les plus importants d'apparition de germes dans les conditions normales de cristallisation industrielle en continu.

Triboulet (1992), Mersmann (1994) et Mullin (2002) (d'après Zhou, 2004) ont présenté les différents mécanismes de la nucléation secondaire. Le mécanisme probablement le plus important est la nucléation secondaire par contact. Ce mécanisme est le phénomène dominant en cuve agitée. Les nucléus sont générés par l'endommagement des cristaux suite à un impact causé par le mouvement de l'agitateur, par une collision avec d'autres particules, par un impact sur la paroi du réacteur ou par cisaillement. Les paramètres principaux influençant la nucléation secondaire de contact sont la vitesse d'agitation, la dureté des parois et de l'agitateur, la géométrie de la cuve, le nombre et la taille des cristaux en suspension, leur masse et leur dureté, en plus de la sursaturation, la température et la présence des impuretés ou des additifs (Zhou, 2004 et Hartel, 2001).

Un deuxième mécanisme est appelé nucléation secondaire vraie, il a lieu à l'interface entre le cristal et la solution. Par rapport à la germination secondaire de contact, les germes ne proviennent

pas du cristal, mais de la couche limite de réaction pour la croissance, dans laquelle se trouve un ordre préétabli de molécules. Au niveau atomique, les faces des cristaux présentent parfois une croissance dendritique ou une certaine rugosité. Ceci peut produire des agrégats de molécules dans la couche limite de réaction. Sous l'effet de collisions ou de la force de cisaillement au sein du liquide, des agrégats de molécules sont arrachés pour donner naissance à de nouveaux cristaux si leur taille est supérieure à la taille critique. L'hydrodynamique peut affecter la germination secondaire vraie en modifiant l'efficacité d'arrachage des agrégats des molécules de la surface des cristaux. Ce mécanisme dépend principalement du mécanisme de croissance de cristaux au niveau atomique. La sursaturation joue un rôle primordial sur la germination secondaire vraie (Zhou, 2004).

Typiquement, l'expression qui décrit la vitesse de nucléation secondaire est :

$$B_{NS} = \alpha_{NS} \cdot S^i \cdot m^j \cdot N_{agitation}^l \quad (\text{Equation I-17})$$

où  $\alpha_{NS}$ ,  $i$ ,  $j$  et  $l$  sont des constantes,  $m$  est le moment d'ordre 2 ou 3 de la distribution de taille des cristaux existants qui est proportionnel respectivement à leur surface ou leur volume,  $S$  est la sursaturation relative et  $N_{agitation}$  est la vitesse de l'agitation.

Pour la glace, la vitesse de nucléation secondaire est souvent exprimée sous la forme :

$$B_{NS} = \alpha_{NS} \cdot (T_{sat} - T)^i \cdot m^j \cdot N_{agitation}^l \quad (\text{Equation I-18})$$

Où  $T_{sat}$  est la température de saturation (à l'équilibre thermodynamique) qui est fonction de la concentration de la solution résiduelle (courbe du liquidus).

Pour la glace,  $i=2$  à des basses sursaturations (0,01 à 0,2°C) et  $i=1$  à des sursaturations plus élevées (0,25°C à 1°C),  $j$  est souvent pris égal à 1 (Hartel, 2001). Il est à noter enfin que plusieurs études ont quantifié la nucléation secondaire dans l'eau, les solutions sucrées et les jus de fruits (Omran et al., 1974 ; Stocking et al., 1976).

## **I.4.2 Croissance**

### **□ Mécanismes de croissance**

Lorsque la taille du germe dépasse la taille critique, il se met à croître. La croissance est la seconde étape de la cristallisation. Plusieurs théories classiques permettent de décrire la croissance d'un cristal (Boistelle et Astier, 1988; Dirksen et Ring, 1991; Mersmann, 2001 et Chernov, 2001). En ce qui concerne la croissance d'un cristal à partir d'une solution, la théorie la plus utilisée est celle de la couche limite d'adsorption à la surface du cristal qui comporte trois étapes.

La première étape correspond à un transfert de masse par diffusion ou convection (dans le cas d'un milieu agité). Les molécules de l'espèce qui cristallise migrent vers la surface d'un cristal qui croît. Ce cristal est entouré par une couche fluide à travers laquelle la diffusion des molécules doit avoir lieu. Ce processus de transfert massique est gouverné par le gradient de concentration entre la solution et la surface du cristal. Il dépend de l'agitation et des propriétés physiques (viscosité, densité...) de la solution. Pour la croissance des cristaux de glace, c'est le solvant (l'eau) qui va cristalliser. Ce sont donc les molécules des solutés (sucre, protéines, stabilisants...) plus grandes que les molécules d'eau, qui doivent diffuser dans le sens inverse pour permettre la croissance des cristaux de glace.

La deuxième étape est l'incorporation. Lorsque les molécules migrantes atteignent la surface du cristal, les molécules existant déjà sur cette surface s'orientent et s'arrangent pour permettre l'incorporation des nouvelles molécules à la structure cristalline. Ceci a lieu dans une couche au voisinage de la structure existante appelée la couche limite d'adsorption, L'incorporation dans la structure dépend de la force motrice et par conséquent de la vitesse de croissance. Si le cristal croît lentement, les unités sont incorporées au site le plus favorable énergétiquement. Cependant, une croissance rapide donne un arrangement plus désorganisé et une structure moins parfaite du cristal. Les impuretés qui peuvent occuper les sites d'incorporation forment une autre source d'imperfection dans le cas d'une croissance rapide.

La troisième étape est le transfert thermique. Une fois que les molécules sont incorporées dans la structure, la chaleur latente de fusion associée au changement de phase doit être dissipée de la surface du cristal vers la phase liquide de la solution. Ce transfert thermique s'effectue par convection ou par conduction à une vitesse qui limite la vitesse de croissance cristalline. C'est une

étape importante pour les systèmes ayant une chaleur de fusion élevée comme dans le cas de la congélation de la glace.

Chacun de ces trois mécanismes peut influencer ou limiter la croissance cristalline. En ce qui concerne les cristaux de glace, la croissance est généralement influencée par la contre diffusion des solutés de la surface du cristal en cours de croissance et par le transport de l'énergie thermique libérée par la cristallisation. L'incorporation des molécules d'eau à la surface du cristal de glace en cours de croissance est souvent considérée comme rapide à l'exception des conditions extrêmes de basses températures (proches du domaine de transition vitreuse) où la mobilité est fortement réduite.

D'autres mécanismes de croissance des cristaux existent : si beaucoup de petits cristaux existent, ils peuvent s'agglomérer ou s'agréger ensemble pour produire des cristaux plus gros. Ceci est principalement important dans les systèmes où l'agitation favorise le contact entre les cristaux, leur collage et ainsi la formation des agglomérats.

Un autre mécanisme de croissance cristalline connu dans les systèmes alimentaires, est le mûrissement d'Ostwald. Sous certaines conditions, les petits cristaux ( $<5\mu\text{m}$ ) sont sous-saturés dans la solution et sont dissouts alors que des cristaux plus gros sont sursaturés et croissent au dépend des petits cristaux. Ce type de changement de taille a lieu sans changement de volume de la phase totale cristallisée, mais consiste seulement en une redistribution du matériau cristallin des petits cristaux (qui disparaissent) en des cristaux plus gros (qui croissent) : c'est le premier mécanisme de la recristallisation dans les aliments. Ce phénomène est en général très lent.

### □ Modèles de croissance

D'une façon générale, il existe de nombreux modèles théoriques ou empiriques pour exprimer la vitesse de croissance en fonction de la sursaturation ou du sous-refroidissement; la plupart sous la forme :

$$G = k_G \cdot (C - C^*)^m \text{ ou } G = \beta \cdot (T_{\text{sat}} - T)^n \text{ (Equation I-19)}$$

Où  $k_G$  et  $\beta$  sont les coefficients de croissance, fonctions des vitesses relatives de transferts thermiques et massique dans le liquide, des propriétés physiques et thermiques des systèmes

étudiés. Et où  $m$  et  $n$  sont des paramètres qui dépendent des mécanismes limitant la croissance (transfert de masse, incorporation à la surface et transfert thermique) et de leurs vitesses relatives.

Ce type de modèle a été utilisé par Omran et King (1974) dans le cas de la cristallisation de la glace. Dans les solutions de sucre et les jus de fruits,  $n \sim 1,5-1,6$ .

### I.4.3 Cristallisation dans les échangeurs de chaleur à surface raclée

Selon un modèle proposé par Schwartzberg et Liu (1990), les cristaux apparaissent sous forme de dendrites et croissent depuis la paroi du freezer, puis sont cassés et transportés à l'intérieur du freezer sous l'action des lames racleuses en rotation (Figure I-8).

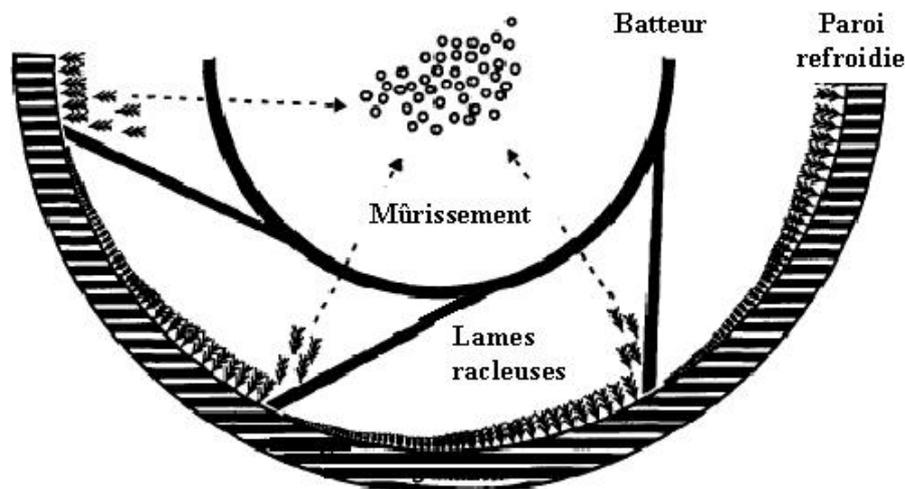


Figure I-8. Formation des dendrites dans le freezer (Schwartzberg et Liu, 1990).

Cette théorie est basée sur l'observation par vidéo-microscopie de la croissance des cristaux dans une solution sucrée sur une surface froide. Ces observations ont montré que les vitesses de croissance des dendrites sont suffisamment élevées – à des niveaux de sous refroidissement similaires à ceux trouvés sur les parois d'un freezer - pour qu'un nucleus de taille stable puisse se former dans l'intervalle de temps séparant deux passages consécutifs des lames (0,01-0,1 s). Mais en considérant la nature complexe des formulations des crèmes glacées et des conditions des écoulements dans le freezer, le dispositif expérimental utilisé par Schwartzberg et Liu (1990) n'est pas complètement représentatif des phénomènes ayant lieu dans le freezer.

Sodawala et Garside (1997) ont étudié des systèmes plus proches des crèmes glacées en employant une surface refroidie raclée par des lames en rotation. Ils ont employé un vidéo-microscope pour observer la cristallisation de la glace à partir de solutions sucrées dans l'intervalle séparant deux raclages consécutifs. Ils n'ont pas observé de croissance des dendrites, mais ils ont trouvé que la glace se forme en des tas (masses compactes) ou des flocs qui croissent dans la direction parallèle à la surface et éventuellement fusionnent ensemble (Russell et *al.*, 1999).

Un autre mécanisme qui a lieu dans le freezer a été décrit : la nucléation secondaire (Hartel, 1996). Dans ce cas, les cristaux sont formés grâce notamment aux collisions cristal/support ou batteur du racleur. Windhab et Bolliger (1994) ont attribué le nombre croissant des cristaux de glace lorsque l'on augmente la vitesse du raclage à la nucléation secondaire ainsi favorisée.

Après la nucléation, les cristaux connaissent d'autres changements dans le freezer. Ces mécanismes associés à la cristallisation sous cisaillement sont la dissolution/croissance (ou la recristallisation) et l'agrégation, peuvent avoir un effet plus important sur la taille finale de la population que le mécanisme de la nucléation initiale (Russell et *al.*, 1999). Néanmoins, il y a peu d'études qui se sont intéressées à la croissance dans un ECSR. La croissance est plutôt étudiée pendant le durcissement où également le mûrissement d'Ostwald a lieu.

## ***1.5 DETERMINATION DE LA DISTRIBUTION DE TAILLE DES CRISTAUX (CSD : CRYSTAL SIZE DISTRIBUTION)***

### ***1.5.1 Importance des tailles des cristaux dans la texture des crèmes glacées***

La texture et la qualité des crèmes glacées sont gouvernées en partie par la nature de la phase cristalline. Des petits cristaux de glace donnent des crèmes glacées de texture crémeuse et lisse. A l'inverse, des cristaux plus grands que 50 $\mu$ m sont détectables dans la bouche, et un nombre important de cristaux au dessus de cette taille donnent un produit sableux et rugueux. (Figure I-9).

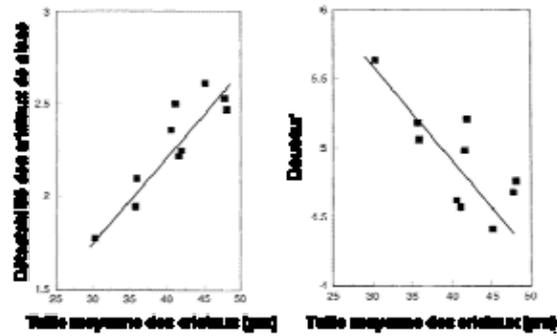


Figure I-9. Relation entre la taille des cristaux et des scores de perception sensorielle obtenue avec un panel entraîné et une formule de crème glacée à 8% de matière grasse (Russel *et al.*, 1999).

Dans une crème glacée fraîche (juste après durcissement) typique, le nombre des cristaux de glace a été estimé à  $7,8 \cdot 10^6$  cristaux / gramme (Hartel, 2001). Russell *et al.* (1999) ont reporté que ce nombre est compris entre  $10^6$  et  $25 \cdot 10^6$  cristaux/g de crèmes glacées en fonction du volume de la phase de glace dans la crème glacée. La taille moyenne des cristaux de glace dans une crème glacée solidifiée est typiquement comprise entre 35 et 45  $\mu\text{m}$ , avec des cristaux de quelques microns et d'autres de plus de 100 $\mu\text{m}$  de taille.

### ***1.5.2 Notions de granulométrie, fonctions de distribution et densité de population***

Généralement, il est plus facile de décrire la taille d'une particule sphérique ou cubique car, dans ce cas, une seule grandeur suffit. Mais, la plupart des cristaux produits en industries ne sont ni sphériques ni cubiques. Leur description complète est donc plus délicate. Seule l'observation directe au microscope, suivie d'une analyse d'images performante permettrait d'obtenir les dimensions réelles des particules. De façon générale et pour décrire ces particules complexes, une taille caractéristique directement liée à la méthode de mesure employée est utilisée. Cette taille caractéristique est souvent le diamètre d'une sphère équivalente du point de vue de la mesure (de même volume, de même surface, de même résistance à un écoulement donné). Ainsi, des facteurs de forme volumique  $\Phi_v$  et surfacique  $\Phi_s$  sont généralement introduits :

$$\Phi_v = V_p/L^3 \quad (\text{Equation I-20})$$

$$\Phi_s = S_p/L^2 \quad (\text{Equation I-21})$$

Où  $V_p$  et  $S_p$  sont respectivement le volume et la surface externe de la particule, L la dimension caractéristique retenue (Klein *et al.*, 1994).

On considère un échantillon représentatif et on suppose que l'on détermine la taille caractéristique de chaque particule. Les appareils de mesure utilisent des classes de taille pour représenter la granulométrie de l'échantillon, définies d'une part par le nombre de classes  $N$  et d'autre part par la suite croissante de leurs bornes exprimées en tailles  $(L_0, L_1, \dots, L_N)$ . Dans chaque classe  $i$  définie par les bornes  $[L_{i-1}, L_i]$ , l'appareil de mesure détermine une quantité de particules définie soit par un nombre  $n_i$ , soit par une masse  $m_i$ . On obtient ainsi les différentes granulométries: en nombre, en masse, en fraction ( $x_i=n_i/n_T$ ), ou en fraction massique ( $w_i=m_i/m_T$ ).

Par définition, la fonction de distribution en nombre ( $f(L)$ ) est telle que  $f(L).dL$  représente la fraction en nombre des particules de taille comprise entre  $L$  et  $(L + dL)$ . Ainsi :

$$x_i = \int_{L_{i-1}}^{L_i} f(L) \cdot dL \quad (\text{Equation I-22})$$

De la même manière, la fonction de distribution en masse  $g(L)$  est définie de sorte que  $g(L).dL$  représente la fraction massique des particules ayant une taille comprise entre  $L$  et  $(L + dL)$ .

On définit également la fonction de densité de population notée  $\Psi(L)$  telle que  $\Psi(L).dL$  représente le nombre de cristaux de taille comprise entre  $L$  et  $(L + dL)$  par unité de volume de suspension.

### ***1.5.3 Techniques de détermination de CSD***

Contrairement à d'autres mesures (telles que la mesure de la température), il n'existe pas de technique simple pour mesurer correctement la CSD (Patience, 2002). En effet, les mesures de CSD ont été effectuées à l'origine par échantillonnage et analyses Off-line. L'inconvénient majeur de ces techniques est la modification de l'environnement des cristaux, notamment des paramètres physiques et thermodynamiques, par exemple la température. L'évolution des procédés, la nécessité de leur bonne conduite et l'obligation d'obtenir une qualité meilleure des produits ont favorisé durant les vingt dernières le développement de nouvelles sondes pour détecter la CSD

années et notamment des techniques On-line et In-line (ou In-situ), dans les réacteurs, les agitateurs et les conduites des procédés. D'un point de vue pratique, on parle donc des techniques off-line, on-line et in-line pour mesurer la CSD.

Dans le cas des techniques Off-line, les échantillons sont transportés hors du procédé et n'y reviennent pas. Dans les techniques On-line, une étape d'échantillonnage est nécessaire et le produit quitte le procédé pour être analysé. Ensuite, il est réintégré dans le procédé voire recyclé et réutilisé dans la formulation. Enfin, dans les techniques In-line, le produit ne quitte pas le procédé, la mesure est effectuée par le biais d'une sonde placée dans le procédé.

En se basant sur le principe de la technique utilisée, on différencie deux sortes de systèmes de mesure : les systèmes optiques et ceux non optiques.

Parmi les systèmes optiques, on peut citer les techniques d'imagerie telle que la photomicroscopie classique employée selon le cas d'étude d'une manière On ou Off-line et la vidéo-microscopie en ligne. D'autres systèmes optiques sans imagerie existent, l'essentiel de ces instruments est basé sur la diffraction de la lumière. La granulométrie laser figure parmi les techniques les plus citées.

Enfin, il existe plusieurs techniques non optiques. La technique de base est le tamisage. Cette technique mécanique est la mesure Off-line classique permettant une mesure précise de la CSD. Mais elle est longue à mettre en œuvre, inadaptée pour les cristaux fragiles et n'est pas d'usage dans les études des cinétiques. On peut citer aussi les techniques basées sur la spectroscopie photonique, la spectroscopie acoustique et les sondes électriques telles que le compteur Coulter.

On expliquera dans ce qui suit le principe de chaque technique et ses applications. On essaiera de discuter les avantages et les inconvénients de ces techniques et d'en déduire les limites. On examinera surtout la possibilité de l'emploi de ces techniques pour étudier la formation des cristaux de glace jusqu'à des concentrations élevées (> 40%).

### 1.5.4 Systèmes optiques à imagerie

Les systèmes optiques à imagerie sont des techniques directes d'observation. Ils n'exigent pas d'hypothèses sur les particules pour obtenir la CSD. Ce sont des systèmes de référence pour la mesure de la CSD. Ils sont employés dans plusieurs applications : chimiques, pharmaceutiques, bioprocédés et notamment alimentaires. Ces systèmes exigent une étape de préparation des cristaux à visualiser – sauf pour quelques systèmes In-line -, puis la visualisation proprement dite avant le traitement et l'analyse des images avec les logiciels appropriés.

La qualité des images limite la capacité des logiciels de traitement d'image à identifier automatiquement les particules individualisées et à en identifier les caractéristiques.

Dans le domaine alimentaire, les techniques microscopiques semblent les plus adéquates et, par conséquent les plus utilisées pour étudier la dispersion des tailles des cristaux de glace (Caillet et *al.*, 2003) dans des systèmes complexes. Ces techniques ont été notamment employées pour étudier la formation des cristaux de glace dans le réseau de gluten pendant la congélation du pain (Baier-Schenk et *al.*, 2005) et pour mesurer et localiser les cristaux de glace dans la viande bovine (Do et *al.*, 2004) ou porcine (Martino et *al.*, 1998) surgelée.

Nous pouvons constater que ces études ont porté sur la formation et la croissance des cristaux dans des tissus végétaux et animaux. Il y a peu d'études sur la cristallisation dans des échangeurs de chaleur ou dans des réacteurs, notamment en fonction des paramètres qui caractérisent ces procédés à savoir la température de paroi, l'agitation et le cisaillement.

On note de plus qu'il n'y a pas à notre connaissance d'étude quantitative de la cinétique de cristallisation avec les techniques d'imagerie. Toutes les études menées jusqu'à présent sont plutôt des études qualitatives. Même si on détermine l'influence de la variation d'un paramètre du procédé sur la CSD de la glace, elle est déterminée sur le produit fini et non pas par le traçage de l'évolution du système tout au long du procédé.

Les techniques optiques à imagerie peuvent être classées suivant trois types : les méthodes indirectes, les méthodes directes et la vidéo-microscopie en ligne.

### ❑ Méthodes indirectes (avec préparation de l'échantillon)

Cette catégorie comprend essentiellement les techniques de microscopie électronique qui donnent des images claires et bien contrastées et permettent d'observer les détails structuraux les plus fins moyennant une amplification et une netteté élevées des images. Mais ces méthodes nécessitent une préparation préalable de l'échantillon à observer. Parmi les techniques employées pour la préparation de l'échantillon, on peut citer : la cryo-substitution (Faydi et *al.*, 2001; Chevalier et *al.*, 2000), la cryo-fixation (Woinet et *al.*, 1998) et la lyophilisation (Woinet, 1997). Une autre manière de préparer l'échantillon consiste à l'emploi d'une autre phase dispersante de la phase que l'on désire observer (les cristaux de glace ou les bulles d'air) et dissolvante des autres phases. Par exemple, Donhowe, Hartel et Bradley (1990) ont utilisé l'éthyle acétate et ont mentionné que Berger et White (1971) ont utilisé un mélange 1-pentanol-kérosène.

Toutefois, ces méthodes ont l'inconvénient de détruire partiellement l'échantillon et d'introduire par conséquent des artefacts dans les images obtenues (Chevalier et *al.*, 2000). Cette technique est de plus coûteuse et le temps de préparation est long (Caillet et *al.*, 2003).

### ❑ Méthodes directes (sans préparation de l'échantillon)

Dans cette catégorie, on trouve les techniques de microscopie photonique ou optique telle que la cryo-microscopie utilisée à des températures inférieures à 0°C pour l'observation directe des cristaux de glace (Ueno et *al.*, 2004).

Cette technique est un outil puissant pour l'étude des phénomènes de solidification dans des systèmes hydratés durant leur congélation. Elle a l'avantage de faire des observations dynamiques et des analyses dans des conditions contrôlées (Ramirez, 2001). Cette technique est de plus en plus employée pour l'étude des cristaux de glace dans les systèmes alimentaires. Avec cette technique, l'échantillon doit être préservé et les cristaux dispersés à température constante négative et à l'état congelé durant l'observation microscopique (Faydi et *al.*, 2001).

L'utilisation de différentes sources de lumière a permis d'obtenir des images plus nettes et plus contrastées. Il existe différents modes d'emploi de la source lumineuse, et l'on distingue la fluorescence, la transmission et la réflexion de la lumière.

Ce dernier mode : par réflexion, a été utilisé pour caractériser la structure de crèmes glacées par Faydi et *al.* (2001) qui ont adapté une technique utilisée depuis longtemps en métallurgie (Gay, 1999) et développé par des physiciens étudiant les glaces polaires (Arnaud, 1997 et Arnaud et *al.*, 1998). Cette technique consiste à exposer l'échantillon congelé à une lumière dite en 'épiscopie axiale', de façon à ce que les différentes interfaces du matériau (selon leurs orientations variées par rapport aux rayons incidents) reflètent différemment cette lumière, et créent le contraste des différentes phases présentes dans l'échantillon. Ils ont observé les cristaux de glace dans une chambre froide à -20°C, et des décalages de structures ont été démontrés entre les méthodes directes et indirectes. Leurs résultats prouvent également que la méthode conventionnelle de lyophilisation change la structure originale des cristaux de glace.

Une observation directe et In-situ à basse température permet de maintenir l'échantillon à son état natif et à sa texture originale. Elle diminue de plus les artefacts qui apparaissent avec les autres techniques (Faydi et *al.*, 2001; Caillet et *al.*, 2003). Comparé à la microscopie électronique, l'inconvénient majeur de cette méthode est le relativement faible grossissement qui ne permet pas, par exemple, l'observation des petites particules de matière grasse (Caillet et *al.*, 2003).

#### □ Vidéo-microscopie en ligne

La vidéo-microscopie en ligne consiste à plonger une caméra dans un échangeur ou un réacteur. Parmi ces outils, on peut citer l'instrument PVM (Particle Vision Measurement) de Lasentec. Il s'agit d'une sonde In-situ introduite directement dans la suspension de cristaux avec une source de lumière stroboscopique. Ce vidéo-microscope peut collecter 10 à 30 photos par seconde donnant la structure 2D du cristal. La vidéo-microscopie peut donner des photos de cristaux aussi petits que 5 à 15  $\mu\text{m}$  (Patience, 2002). La vidéo-microscopie a été aussi employée par Caillet et *al.* (2007) qui ont utilisé une caméra in-situ développée dans leur laboratoire (LAGEP, Lyon) pour mesurer la distribution de taille de cristaux au début de la cristallisation (Concentrations < 8-10%).

### ***1.5.5 Systèmes optiques sans imagerie : dispersion de la lumière***

Les analyses par dispersion d'un faisceau laser sont réputées comme des méthodes adéquates pour l'analyse de la CSD de nombreux matériaux. Une variété d'instruments a été conçue pour

différentes applications : Beckman-Coulter, Malvern, Lasentec, Microtrac, Fritsch, Retsh, Horiba, Cilas et Heleos. Ces instruments varient en termes de classes de tailles qui peuvent être analysées et d'options de traitement des données (Blott et Pye, 2006).

La mesure de la CSD par ces techniques a pour principe l'interaction entre un ensemble de particules et un rayon incident. Lorsqu'un rayon lumineux rencontre une particule, la lumière peut être absorbée, diffusée ou transmise.

La diffusion est la dispersion du rayonnement lumineux dans toutes les directions de l'espace liée à la rencontre de l'obstacle. La théorie générale décrivant les phénomènes de diffusion par une particule sphérique est celle de Mie (1908). Un cas particulier du phénomène de diffusion est la diffraction de la lumière (théorie de Fraunhofer) qui s'applique si la taille des particules est nettement supérieure à la longueur d'onde utilisée (particules de taille supérieure à 0,5-1 micron). Un autre cas de diffusion de la lumière est la réflexion (Melcion, 2000).

#### □ Diffraction d'un faisceau lumineux

Les techniques de mesure par dispersion de la lumière peuvent être classées en fonction de la position du récepteur par rapport à la source de lumière en deux catégories (Figure I-10) :

- Dans la première, un faisceau lumineux traversant un ensemble de particules est reçu par le détecteur, situé à l'opposé du transmetteur. L'angle entre le rayon émis par la source et celui diffusé par les particules est généralement compris entre 20 et 50°. Ce sont les instruments connus sous le nom de 'Forward Laser Light Scattering (FLLS)'. On y trouve notamment les granulomètres laser classiques. Le Malvern MasterSizer est l'un des instruments les plus utilisés (Abbas, 2002). Ce système émet une lumière d'une source laser monochromatique et la transmet à l'échantillon des cristaux. Les particules présentes diffractent ce faisceau laser. L'information collectée par le détecteur, est convertie en CSD via une étape de déconvolution. Une autre information donnée par cette analyse est la concentration volumique de l'échantillon. Cette technique assimile les cristaux à des particules sphériques (Abbas, 2002). Mais son inconvénient majeur demeure la nécessité de dilution pour pouvoir effectuer les mesures.

- Dans la seconde, le détecteur est situé du même côté que le transmetteur, et reçoit la lumière rétrodiffusée par la particule. Ces techniques sont connues sous le nom de 'Backward Laser Light Scattering (BLLS)'.

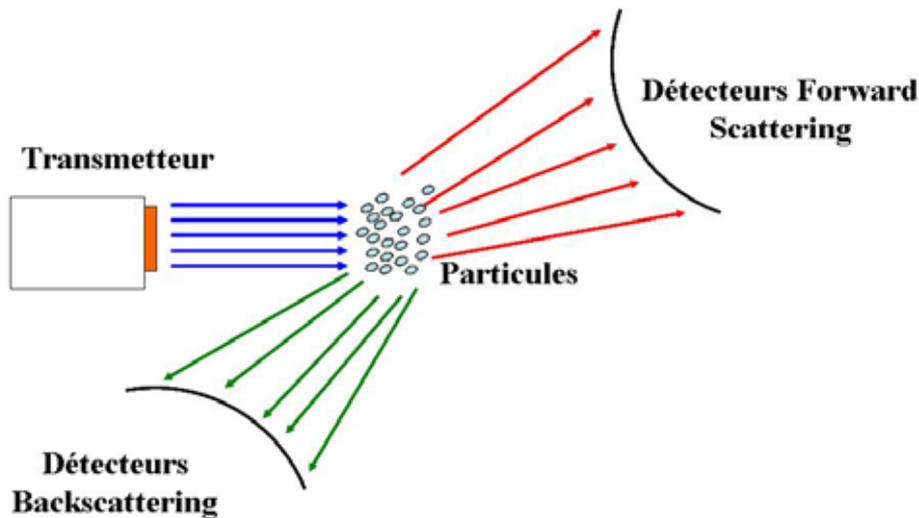


Figure I-10. Schéma du principe de la dispersion de la lumière : techniques FLLS et BLLS

La BLLS offre quelques avantages attractifs par rapport à la FLLS. Elle rend possible l'étude des suspensions à concentrations plus élevées et peut être désignée comme une technique In-Situ (Patience, 2002).

En plus de ces techniques, il existe une autre technique basée sur la rétrodiffusion d'un faisceau laser en rotation à grande vitesse. Cette technique appelée la FBRM (Focused Beam Reflectance Measurement) a l'avantage de mesurer la distribution de tailles des cristaux dans des milieux concentrés. On détaillera dans le paragraphe suivant le principe de cette technique et on définira notamment la notion de longueur de corde mesurée.

#### □ Technique FBRM (Focused Beam Reflectance Measurement)

Contrairement à la FLLS ou BLLS où l'on utilise un faisceau de lumière cylindrique fixe qui interagit avec un ensemble de particules, on utilise ici un faisceau focalisé de lumière qui effectue un balayage et n'interagit à un instant donné qu'avec une particule (du moins dans des conditions optimales). L'appareillage de la technique FBRM consiste essentiellement en une sonde (Figure I-11) que l'on plonge dans la suspension à étudier. Cette sonde émet un faisceau laser infrarouge (780 nm), qui traverse des lentilles en rotation avec une vitesse élevée (jusqu'à 9000 tr/min). Puis,

ce faisceau est focalisé et projeté à travers une fenêtre de saphir à l'extrémité de la sonde pour se propager ensuite dans la suspension (Worlitschek et Mazotti, 2003). La position du point focal est ajustable en fonction des propriétés des particules (Heath et *al.*, 2002). Ainsi, on obtient un faisceau focalisé qui balaye rapidement les cristaux en face de la fenêtre de la sonde. La vitesse des cristaux est le plus souvent négligeable devant la vitesse du faisceau (Abbas A., 2002).

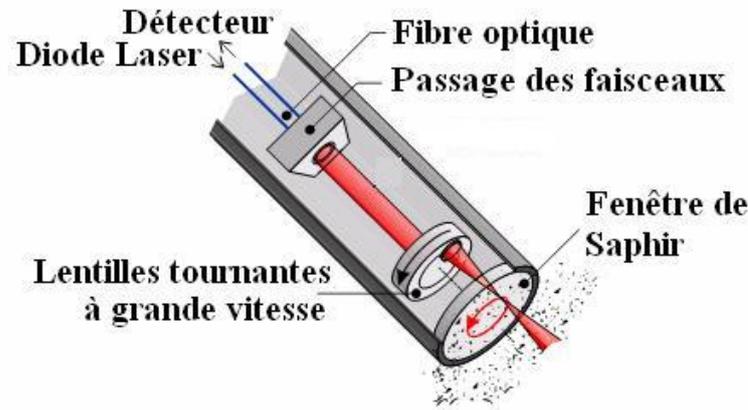


Figure I-11. Sonde FBRM

Le faisceau intercepte les cristaux en mouvement. Le cristal se trouvant sur le chemin du faisceau produit une lumière rétrodiffusée qui sera transmise au système optique. Le cristal continue à rétrodiffuser la lumière jusqu'à ce que le faisceau atteigne l'autre bout du cristal (Figure I-12). La durée de cette opération (rétrodiffusion) est détectée, puis convertie en potentiel électrique par un dispositif électronique et enfin multipliée par la vitesse du balayage du faisceau pour donner la distance entre les deux bouts du cristal qui correspond à la longueur de corde (Worlitschek et Mazotti, 2003).

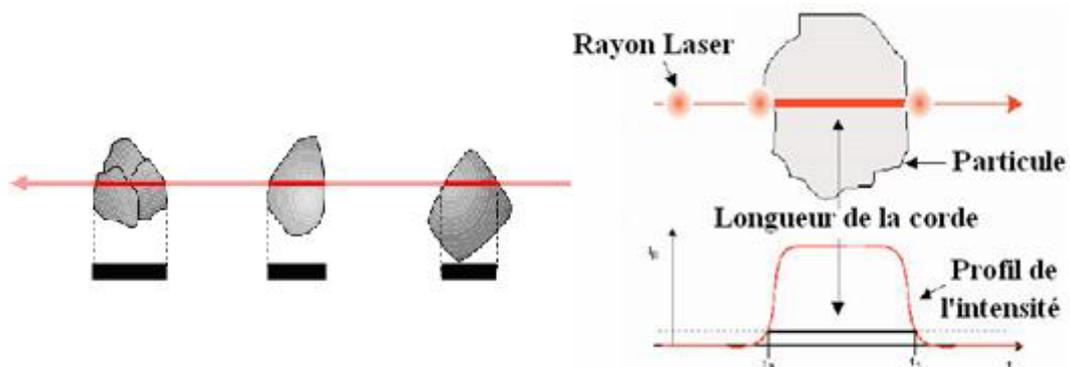


Figure I-12. Détermination de la longueur de corde (site LASENTEC)

La longueur de la corde représente donc la mesure brute donnée par la mesure FBRM. Elle correspond à une ligne qui joint deux points quelconques sur la surface du cristal. La technique

FBRM mesure typiquement des dizaines de milliers de longueurs de corde par seconde, qui permet de façon robuste d'établir une distribution de longueur de corde.

Les mesures des longueurs de cordes sont comptées, classées dans des intervalles et présentées comme des histogrammes de distribution des longueurs des cordes (chord length distribution ou CLD). Les longueurs de corde peuvent être représentées comme des distributions brutes non pondérées, ou pondérées de façon linéaire, quadratique (surfaccique) ou cubique (volumique) (Kougoulos et *al.*, 2005). Il est à noter que la distribution des longueurs des cordes n'est pas liée de façon simple à la distribution de taille des cristaux même pour des particules sphériques.

Cette technique a suscité l'intérêt de plusieurs études. Le principe de la technique et les hypothèses simplificatrices qui la caractérisent ont été commentées et analysées, et les résultats ont été comparés à ceux d'autres techniques: l'imagerie et la diffraction de la lumière (Dowding et *al.*, 2001), la sonde électrique 'Coulter-Counter' et le tamisage (Heath et *al.*, 2002). Heath et *al.* (2002) ont dressé un tableau récapitulatif de ces comparaisons en précisant le matériau étudié, la technique comparative et les relations tirées. Ces comparaisons montrent notamment que la FBRM surestime les petites particules (<100  $\mu\text{m}$  d'après Monnier et *al.*, 2001) et sous-estime les grandes particules (> 500  $\mu\text{m}$  d'après Phillips et Walling, 1998). Kougoulos et *al.* (2005) ont étudié des particules fines de taille comprise entre 0,1 et 300  $\mu\text{m}$ . Ils ont trouvé que la sonde FBRM sous-estime de façon significative le nombre de particules de tailles < 1  $\mu\text{m}$ . Le granulomètre Malvern qui a une résolution plus élevée est mieux capable de détecter ces particules. Ces auteurs ont trouvé par exemple une distribution bimodale avec le granulomètre Malvern alors que la sonde FBRM donnait une distribution de longueur de cordes monomodale (Kougoulos et *al.*, 2005).

Plusieurs études concernant la sonde FBRM ont souvent discuté des limites de cette technique. En effet, cette technique, tout comme les techniques de dispersion de lumière, ne donne pas des informations sur la morphologie des cristaux. De plus, elle pourrait introduire certains biais de mesure. Par exemple, Heath et *al.* (2002) ont mentionné que la probabilité de détection de la particule est proportionnelle à son diamètre. De plus, certains paramètres telles que la position du point focal, la vitesse de l'agitation, la fraction des cristaux et leurs tailles pourraient avoir des effets sur les mesures de la FBRM. Lorsque la fraction solide augmente, les cristaux de grande taille seraient moins détectés (phénomène d'obscuration par les fines) et le nombre de comptes

montrerait alors des faibles corrélations avec la fraction solide. Ainsi, la comparaison avec d'autres techniques montre que la sonde FBRM surestime les petites particules (<150-300  $\mu\text{m}$ ) et sous-estime les grandes particules (>180-500  $\mu\text{m}$ ). La pondération surfacique des mesures de cordes a l'avantage de donner les mesures les plus fiables vis-à-vis de ces paramètres ; et les plus proches des mesures données par d'autres techniques (Heath et *al.*, 2002).

Enfin, cette technique donne des mesures de CLD (cordes) et non pas de CSD (diamètres). Ceci présente un inconvénient notamment pour l'établissement des modèles de cristallisation : l'information brute sur la longueur des cordes ne permet pas l'estimation des différents paramètres du modèle. Plusieurs études ont examiné la transformation de la longueur des cordes en des distributions de diamètres. Il s'avère que le calcul de la longueur des cordes pour une distribution donnée de particules sphériques est relativement simple, mais l'inversion du problème est plus difficile à résoudre, et exigerait la connaissance de la forme des cristaux étudiés. Plusieurs études assimilent les particules à des unités sphériques pour simplifier les relations mathématiques. Dans le cas des particules non sphériques, la majorité des études sont limitées à des ellipses à deux distributions (Heath et *al.*, 2002).

#### □ Autres techniques de dispersion de lumière

D'autres techniques optiques ont été développées dans le but de mesurer la taille des particules, notamment dans des dispersions concentrées.

A ce titre, on peut citer le système de diffraction quasi-électrique de la lumière ou FOQELS (Brookhaven Instruments Corporation). Cet instrument repose sur le principe suivant : une lumière visible est émise par une diode laser dans l'échantillon via une fibre. La lumière diffractée est détectée par une seconde fibre à un angle de  $153^\circ$ . Cependant, les tailles mesurées sont seulement de l'ordre de quelques microns (0,002 et 3  $\mu\text{m}$ ) puisque le diamètre de la fibre optique ne dépasse pas 4  $\mu\text{m}$  (Abbas, 2002, Herzog et *al.*, 2004).

D'autre part, Bolliger et *al.* (1999) ont employé la spectroscopie proche infrarouge pour déterminer la taille des cristaux d'un modèle de sorbet alimentaire à la sortie d'un freezer-extruder. Cette étude montre des décalages des mesures à l'aide de la spectroscopie infrarouge par rapport aux résultats de la microscopie optique. De plus, cette sonde donne uniquement un diamètre

moyen et non pas une distribution de tailles des cristaux ; et sa calibration avec la température est complexe. Enfin, la spectroscopie ATR (Attenuated Total Reflectance) dans l'infrarouge moyen est plus utilisée que la spectroscopie proche infrarouge dans le domaine de la cristallisation, mais dans le but de mesurer la sursaturation de la phase liquide durant la cristallisation (Dunuwila et Berglund, 1997, Lewiner et *al.*, 2001 et 2002 et Qu et *al.*, 2005, ).

### ***1.5.6 Systèmes non optiques***

Deux techniques non optiques sont importantes à signaler : la spectroscopie acoustique étant donné son emploi courant dans l'étude des systèmes alimentaires complexes, et la sonde électrique Coulter Counter car elle a été employée pour déterminer la taille des cristaux de glace à la sortie d'un freezer.

La spectroscopie acoustique consiste à émettre des ondes sonores de faible puissance et à différentes fréquences dans la suspension de particules à étudier. Lorsque ces ondes passent à travers la suspension, elles sont atténuées. Cette atténuation dépend de la taille et de la concentration des particules. Cette technique est applicable pour une large gamme de tailles de particules (10 nm à 1 mm) et à des concentrations très élevées (0,1 à 50% en volume). Elle a l'avantage d'être rapide, non invasive et non destructive et peut être appliquée à des systèmes concentrés et opaques. En plus, elle peut être adaptée In-line (Awad, 2004 ; Mougine et *al.*, 2001 et 2003 ; et McClements, 1995). L'inconvénient majeur de cette technique est que la présence de petites bulles de gaz ou d'air dans l'échantillon peut atténuer les ultrasons, et donc l'onde sonore ne peut pas se propager à travers l'échantillon. Ceci devrait être un obstacle pour l'étude de la congélation de mix de crèmes glacées (50% du volume en bulles d'air). Un autre problème potentiel est que beaucoup de propriétés physiques décrivant à la fois la phase continue et les particules (densité, compressibilité...) sont nécessaires pour faire des prédictions théoriques de ses propriétés acoustiques. Dans le domaine de la cristallisation, la spectroscopie acoustique a été utilisée par Hipp et *al.* (2000) pour étudier la cristallisation en batch du sulfate de potassium ( $K_2SO_4$ ).

La deuxième technique non optique est le Coulter Counter. Cette technique est basée sur le principe de la détection d'un changement de la conductivité électrique quand une particule passe à travers un orifice de diamètre particulier. Dans ce cas, elle déplace une certaine quantité

d'électrolytes, ce qui change la conductivité électrique entre deux électrodes situées sur les côtés opposés de l'orifice. L'amplitude et la période des pulsations sont reliées à la taille des particules (Tüzün U. 1985). Lian et al. (2006) ont utilisé cette technique pour mesurer la taille des cristaux de glace à la sortie d'un échangeur à surface raclée continu à partir d'une solution sucrée (25%). Ils ont utilisé un instrument Elzone 280 (Micrometric). Les cristaux de glace à la sortie de l'échangeur sont transférés dans un récipient en verre isolée thermiquement. Ce récipient contient une solution d'éthylène glycol à 40% refroidie à la même température que l'échantillon. Une agitation douce est pratiquée sur la suspension des cristaux. Le tube du Coulter Counter est localisé au centre du récipient. Les cristaux sont conduits à travers l'orifice du tube par le vide. L'opération de mesure dure 40 secondes. Pour un tube donné, la taille mesurable est entre 2 et 60% du diamètre du tube. Cinq tubes de diamètres compris entre 30 et 480  $\mu\text{m}$  ont été utilisés. Le système a été calibré avec des microsphères en polystyrène. Mais cette mesure s'est avérée relativement imprécise pour les petits cristaux.

### **1.5.7 Conclusion**

Les techniques Off et On-line (telles que la microscopie électronique, la microscopie optique et la diffraction laser) ont le défaut majeur que chaque étape supplémentaire jusqu'à la mesure réelle est une source d'erreurs. Le système des particules d'origine est fortement influencé et modifié, de sorte que le résultat perd de son intérêt ou de sa pertinence. Lors du prélèvement des échantillons, il est difficile d'éviter la séparation sélective à cause de la différence entre la densité du fluide et celle des cristaux. Un second problème quasi insoluble s'ajoute lors de la dilution des suspensions. Celle-ci peut influencer la température et la solubilité de la suspension. Le moindre changement de concentration ou de température peut avoir un grand effet sur la CSD. Ces difficultés expliquent le développement des techniques In-line.

Concernant les techniques In-line, les méthodes optiques sont difficiles en milieux concentrés en cristaux. Les techniques où la source de lumière incidente est en mouvement à grande vitesse (FBRM) et les systèmes qui utilisent des ondes de nature différente (ultrasons et infrarouges) ou basés sur d'autres principes physiques telle que la conductivité électrique (Coulter counter) semblent alors plus adaptés pour les milieux concentrés. Un problème soulevé pour ces techniques par plusieurs études est que les modèles théoriques, les algorithmes d'inversion et les mesures pratiques sont encore inadéquates et en discussion dans plusieurs applications. La

calibration paraît dans ce cas inévitable, à moins que l'étude soit relative. Enfin, un autre problème pratique, le coût et la complexité de plusieurs instruments On-line, a freiné l'expansion de leur utilisation dans l'industrie (Scott, 2003).

Vu ces obstacles à la fois pratiques et théoriques, les études concernant la CSD se font en utilisant au moins deux techniques afin de comparer les résultats. Dans la majorité de ces études, les techniques d'imagerie (microscopie optique ou électronique, vidéo-microscopie... avec analyse des images) sont les méthodes de référence qui donnent en plus des informations concernant la morphologie des particules. Pour donner des résultats exploitables, ces techniques exigent une bonne qualité d'image et donc une préparation soignée (isolation, dispersion) des échantillons étudiés.

Concernant les autres techniques, notamment les sondes FBRM et Coulter Counter, elles ont l'avantage de donner des mesures dans des milieux concentrés en cristaux. Mais il s'avère qu'une calibration est nécessaire pour obtenir des mesures absolues. Cependant, ces techniques peuvent être employées sans calibration pour un système donné et donner des mesures relatives.

**Au terme de cette étude, et dans notre cas traitant la formation des cristaux dans un échangeur à surface raclée, nous avons choisi d'employer la microscopie pour recueillir l'information sur l'ordre de grandeur de la taille des cristaux et leur morphologie et d'utiliser une sonde FBRM plongée directement dans l'échangeur pour mesurer en temps réel la formation et la croissance des cristaux.**

## ***I.6 MODELISATION DES ECOULEMENTS ET DES TRANSFERTS DANS UN ECSR***

En parallèle aux mesures expérimentales pour caractériser la cristallisation dans un ECSR, il est aussi utile de faire appel à des modèles représentant soit l'écoulement, soit le transfert thermique, soit la cristallisation, soit le couplage des trois phénomènes si c'est possible. Cette approche par modélisation peut permettre d'accéder à des paramètres et des comportements difficilement accessibles expérimentalement. Elle peut alors permettre une meilleure compréhension ou représentation des phénomènes étudiés, sans avoir à multiplier les essais expérimentaux et peut faciliter l'extrapolation des résultats pour d'autres échelles et d'autres

conditions des procédés. La modélisation doit si possible être validée par des mesures expérimentales.

Nous regarderons dans un premier temps, les différentes études traitant de la modélisation des écoulements et transferts thermiques dans un ECSR. Puis, nous nous intéressons plus particulièrement à la modélisation de la cristallisation.

La modélisation de la pré-congélation d'un sorbet ou d'une crème glacée dans un échangeur de chaleur à surface raclée (ECSR) nécessite de prendre en compte la multiplicité des phénomènes qui s'y déroulent :

Il faut tout d'abord pouvoir représenter l'écoulement dans l'échangeur et comprendre l'influence de la géométrie sur le cisaillement produit : les études de Stranzinger et al. (1997) et plus récemment de Yataghene et al. (2008) se sont intéressées spécifiquement à la caractérisation de l'hydrodynamique globale dans l'espace annulaire et du cisaillement local près des lames racleuses en conditions isothermes et monophasiques dans le cas de fluides modèles Newtoniens et non-Newtoniens en régime laminaire. La résolution numérique des équations régissant l'écoulement du fluide a été effectuée à l'aide de codes de calcul commerciaux de CFD (Computational Fluid Dynamic).

Il faut aussi pouvoir caractériser les performances thermiques d'un tel échangeur : plusieurs auteurs ont étudié par CFD ces performances dans le cas de fluides monophasiques. Baccar et al. (1999) ont cherché à relier les conditions opératoires (vitesse de rotation des lames, débit axial et nombre de lames) à l'efficacité du transfert thermique en régime permanent turbulent dans le cas de fluides monophasiques peu visqueux à viscosité considérées comme constantes. Ben Lakhdar et al. (1997) ont fait une étude similaire mais en se plaçant en régime d'écoulement laminaire dans le cas du refroidissement de fluides Newtoniens monophasiques à viscosité élevée comme ceux habituellement traités thermiquement dans ce type d'échangeur.

Le cas des fluides non-Newtoniens rhéofluidifiants en régime permanent a lui été traité par Sun et al. (2004) pour des fluides modèles en prenant en compte l'évolution de leur viscosité avec la température par une loi de type Arrhénius. Récemment, Benkhelifa et al. (2008) ont simulé

l'écoulement laminaire et le transfert thermique pour un fluide visqueux Newtonien dans un ECSR batch permettant des mesures rhéologiques in situ.

Peu d'études ont concerné la modélisation du transfert thermique lors du changement de phase dans ce type d'échangeur. Qin et *al.* (2003) ont cherché à comprendre l'influence de la formation d'une couche de glace sur une plaque refroidie raclée dans un réacteur agité sur l'efficacité du transfert thermique lors de la congélation du lait. Un modèle de transfert thermique avant et après formation de la couche de glace a été utilisé afin de déterminer le coefficient de transfert thermique à la paroi. Le problème a été résolu analytiquement.

Bongers (2006) a développé un modèle thermique dans le cas de la congélation de crème glacée dans un ECSR représenté par une série de réacteurs parfaitement agités. Le modèle prend en compte le produit aéré dans son ensemble considéré comme non-Newtonien (loi puissance) et les différentes sources d'énergie présentes (transfert de chaleur à la paroi, friction due au raclage, cristallisation et dissipation visqueuse). Le modèle a été résolu à l'aide de Matlab-Simulink. La température du produit en sortie, la dissipation mécanique et le taux de transfert thermique ont pu alors être prédits.

Dans ces deux cas, le fluide qui congèle est considéré comme un seul fluide à l'état d'équilibre thermodynamique et la taille des cristaux n'est pas prédite. Le comportement rhéologique du fluide doit alors être considéré comme indépendant de la distribution de taille des cristaux ce qui est le cas seulement pour de faibles concentrations de glace alors que pour les sorbets et crèmes glacées, la fraction de glace atteint quasiment 50% en sortie de l'échangeur (Hartel, 1996). Il est alors nécessaire de prendre en compte la cristallisation dans la modélisation.

## ***I.7 MODELISATION DE LA CRISTALLISATION***

### ***I.7.1 Approche par bilan de population***

Afin de pouvoir prédire le nombre et la taille des cristaux, il est nécessaire de se placer dans les conditions de non équilibre thermodynamique permettant de prendre en compte les phénomènes de nucléation et de croissance cristalline qui sont fonction de l'écart à l'équilibre.

Ce type de modèle utilise les équations de bilans de population (Population Balance Equation PBE) qui sont souvent utilisées dans les procédés de cristallisation industrielle. Ce formalisme a été introduit par Hulburt et Katz (1964) et développé plus tard par Randolph et Larson (1988) dans leur ouvrage de référence ‘Theory of Particulate Processes’ où un chapitre entier concerne la théorie des modèles de bilan de population. Dans ces équations, la population de cristaux est décrite par une fonction de densité de population notée  $\psi(L,t)$  où  $t$  est le temps et  $L$  la taille des cristaux. L'équation de base s'écrit:

$$\frac{\partial \psi(L,t)}{\partial t} = -G \frac{\partial \psi(L,t)}{\partial L} + B - D \quad (\text{Equation I-23})$$

Le premier terme de cette équation représente l'accumulation du nombre de cristaux dont la taille est comprise entre  $L$  et  $L+dL$ . Le second terme représente le flux net de cristaux par échelle de taille dû à la croissance  $G$ . Les troisième et quatrième termes,  $B$  et  $D$  représentent la naissance ou production des cristaux par nucléation et leur disparition par dissolution pour une échelle de taille donnée.  $G$ ,  $B$  et  $D$  dépendent notamment de la sursaturation (cf. I.3) qui est obtenue par une équation de bilan du constituant qui cristallise au niveau de la solution.

Ces équations, fortement non linéaires, admettent des solutions analytiques dans les cas simples : c'est le cas du cristalliseur continu parfaitement mélangé en régime permanent, connu sous le nom de Mixed Suspension Mixed Product Removal (MSMPR). Ce modèle a surtout été appliqué pour la cristallisation chimique industrielle (Puel et *al.*, 2003), lors d'opérations de refroidissement et d'évaporation en solution aqueuse, de réactions de précipitations et de désalinisation (Garside et Shah, 1980 ; Mydlarz, 1996). Dans le cas où l'on néglige les phénomènes d'agglomération et de cassure et où la croissance cristalline est considérée dans une seule direction et comme indépendante de la taille des cristaux, la fonction de densité de population présente une forme exponentielle en fonction de  $L$  (Mullin, 2001, Mersmann, 2001).

Mais ce concept MSMPR où la température et la concentration sont considérées comme parfaitement homogènes ne peut pas être appliqué au cas de l'ECSR dans lequel la température, la composition de la phase liquide et la distribution de taille des cristaux dépend fortement de la position dans l'échangeur.

### ***1.7.2 Approche couplée bilans de population – CFD***

Afin de prendre en compte le couplage entre l'écoulement, le transfert thermique et la formation des cristaux, une approche couplant la CFD et les bilans de population (PB) a été développée. Elle a été, entre autres, appliquée dans le cas de formation de gouttelettes dans un procédé d'extraction liquide-liquide (Vikhansky et Kraft, 2004) et dans les systèmes précipités (Wei et Garside, 1997).

Dans ce couplage, la densité de population  $\psi$  devient une fonction du temps, de l'espace et de la taille des cristaux. Dans le cas d'une géométrie 3D, ce bilan devient alors une équation différentielle à 5 dimensions dont la résolution est très difficile avec les outils disponibles.

L'équation de bilan de population et les cinétiques de cristallisation peuvent être résolues par des solveurs commerciaux de bilan de population (comme Parsival® par exemple). Mais la dynamique des fluides n'est pas prise en compte dans ce type de solveur car le cristalliseur est considéré comme idéalement mélangé. D'un autre côté, les outils de CFD de type Fluent® ou Comsol® sont capables de résoudre des problèmes de dynamique des fluides complexes mettant en jeu des réactions et des modèles turbulents. Mais ils représentent difficilement les procédés mettant en jeu des particules en tenant compte de leur distribution de taille. Même s'il y a eu des progrès considérables pour étendre l'outil CFD dans cette direction (Marchisio et al. 2003), la limitation lors de la reconstruction de la distribution de taille de particules et les erreurs systématiques de la méthode de discrétisation doivent être prises en compte. D'après Kulikov et al. (2005), il est possible, au lieu de développer complètement de nouveaux outils CFD pour coupler les deux aspects, d'exploiter au maximum les possibilités offertes par les outils de simulations existants. Ainsi, la CFD peut être résolue à l'aide d'un maillage fin pour pouvoir représenter correctement l'écoulement et le champ thermique alors que le bilan de population peut être résolu sur un maillage plus grossier, dont chaque élément de volume est considéré comme idéalement mélangé.

La plupart des simulations couplées PB-CFD utilise soit la méthode des moments soit la méthode des classes (appelées aussi méthode des compartiments).

Avec la méthode des moments, le bilan de population est partiellement résolu pour les premiers moments. Le  $j^{\text{ème}}$  moment de la fonction de densité de population est défini par :

$$M_j = \int_0^{\infty} L^j \psi(L) dL \quad , j = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (\text{Equation I-24})$$

La plupart des études (Wei and Garside, 1997) considèrent les quatre premiers moments. Ils représentent le nombre total de cristaux, la taille moyenne, l'aire spécifique et la fraction volumique. Pour obtenir la distribution de taille des cristaux, plusieurs hypothèses sur la forme de la distribution doivent être posées. La démarche devient impraticable si un grand nombre d'équations de moments doivent être résolues.

Avec la méthode des classes, le problème est discrétisé en N classes de cristaux de 'largeur'  $\Delta L$ . Le bilan de population est réécrit pour chacune des classes. On obtient alors un nombre fini d'équations aux dérivées partielles (en position et temps, comme les équations CFD) pouvant être relativement facilement implémentées dans les codes de calcul CFD existants si le nombre de classes est raisonnable. L'intérêt majeur de cette technique est l'obtention directe et complète de la distribution de taille des cristaux.

Cette méthode a été utilisée dans le cas de problèmes complexes de cristallisation chimique prenant en compte l'aggrégation et la cassure des cristaux (Hounslow et al., 1988). Les équations différentielles ont été résolues à l'aide de la méthode de Runge-Kutta au 4<sup>ème</sup> ordre pour 15 classes de taille de particules.

Récemment, Woo et al. (2006) ont appliqué la simulation couplée CFD-PB dans le cas de la cristallisation du paracétamol dans un réacteur agité semi-batch en régime turbulent. La simulation de l'écoulement et du transfert thermique est effectuée sur un maillage 2D axisymétrique à l'aide de Fluent® alors que le bilan de population discrétisé à l'aide de 40 classes de taille est résolu à l'aide du solveur ODE de Matlab®.

Lian et al. (2006) ont modélisé la cristallisation de l'eau dans une solution sucrée dans un échangeur de chaleur à surface raclée. Les équations de bilans régissant le fluide sont résolues

pour une géométrie 2D approchée avec des simplifications pour faciliter la résolution (viscosité constante, dispersion des cristaux de glace négligeable, sorbet assimilé à un fluide équivalent monophasique contenant les particules et la solution...). Le bilan de population est discrétisé à l'aide de la méthode des classes pour 14 classes de taille de cristaux. La résolution de ce bilan couplée aux équations de l'écoulement et des transferts de chaleur est effectuée à l'aide du code commercial FIDAP®. En parallèle, des mesures expérimentales de la granulométrie ont été effectuées dans un ECSR avec le Coulter Counter. La comparaison des résultats expérimentaux à la simulation numérique a montré que la simulation surestimait le nombre de petits cristaux et sous estimait le nombre de gros cristaux. L'écart est expliqué par un manque de précision dans la technique expérimentale granulométrique lors de la mesure des petits cristaux et par la simplification importante du problème, de l'écoulement, des données physiques (viscosité constante et égale à celle de la solution initiale sans cristaux c'est-à-dire très faible en comparaison à celle d'un sorbet), et des cinétiques de nucléation et croissance. Les limites de cette étude viennent aussi du nombre de classes insuffisant (14 classes pour un nombre de classe maximum de classes possibles sur FIDAP de 50) qui, s'il devait être augmenté, aboutirait à un temps de calcul rédhibitoire.

La méthode des classes est très efficace mais reste empirique dans le choix du nombre de classes. En effet, afin que la distribution calculée soit indépendante du nombre de classes choisi, il est recommandé de discrétiser le problème à l'aide d'un nombre de classes supérieur à 50 dans le cas de la nucléation et croissance cristalline, voire beaucoup plus si l'agrégation doit être prise en compte (Muhw et *al.*, 1996).

**Dans notre étude, nous allons utiliser la méthode couplée CFD-PB pour représenter la cristallisation de l'eau lors de la congélation de solutions sucrées dans un ECSR batch. Le bilan de population sera discrétisé à l'aide de la méthode des classes.**

## ***1.8 RHEOLOGIE DES SORBETS ET CREME GLACEE***

En plus de l'étude de la distribution de taille des cristaux (CSD), la détermination du comportement rhéologique des sorbets et des crèmes glacées suscite notre intérêt. Dans cette dernière partie, nous évoquerons les différentes relations et les techniques utilisées pour caractériser ces produits, notamment lors de leur transformation durant l'étape de glaçage.

### ***1.8.1 Caractérisation rhéologique avant le glaçage et la congélation***

De nombreux travaux traitent de l'effet des différents ingrédients d'une crème glacée sur le comportement rhéologique des mix. Smith *et al.* (1984) ont par exemple, étudié l'effet des sucres et des protéines sur les propriétés rhéologiques de différentes formulations de mix. Leur comportement peut être approché par une loi d'Ostwald avec des valeurs d'indice de comportement à l'écoulement et d'indice de consistance dépendant de la formulation et de la température.

Goff *et al.* (1994) ont caractérisé un mix de crème glacée qui montre un comportement non-Newtonien rhéofluidifiant. Sa viscosité apparente varie entre 100 et 10 mPa.s pour une vitesse de cisaillement entre 50 et 180 s<sup>-1</sup> et pour une plage de températures comprise entre 30 et 80°C. Ils ont étudié également l'effet du traitement thermique.

Goff *et al.* (1995) ont mesuré la viscosité apparente d'un mix à 50 s<sup>-1</sup> à différentes concentrations de solides dans un mix, ceci pour prédire la viscosité de la solution résiduelle qui se concentre au cours de la congélation. Ils ont non seulement mesuré le comportement visqueux mais également le comportement viscoélastique pour ces différentes concentrations. Ils ont observé que lorsque la fraction solide atteint environ 0,6 dans le mix, il existe une augmentation très importante aussi bien de la viscosité apparente que de la viscosité complexe. D'après Goff, c'est la gomme de guar qui est responsable de ce changement. En effet lorsque la fraction massique en matière sèche atteint 0,6, la concentration en polymère devient très importante et s'approche de la concentration critique. Pour de faibles concentrations de polymère la viscosité est proportionnelle à la concentration élevée à la puissance 1,3, mais lorsque l'on s'approche de la concentration critique, la viscosité est proportionnelle à la concentration à la puissance 5,1 (Goff *et al.*, 1995).

### ***1.8.2 Caractérisation rhéologique après glaçage et congélation***

Comme nous l'avons dit précédemment, la crème glacée est un produit polyphasique, dans lequel coexistent des cristaux de glace, des cristaux de matière grasse et des bulles d'air, qui représentent les phases dispersées. La phase continue est une solution résiduelle de mix qui se

concentre lors de la congélation de l'eau et qui est généralement très visqueuse car elle contient des fractions importantes de sucres, de polysaccharides (gommes) et de protéines.

La mesure de viscosité sur des crèmes glacées est délicate car ces produits sont très instables et fondent rapidement à température ambiante. Ceci rend la manipulation difficile et nécessite de travailler à des températures négatives parfaitement contrôlées (Rabot Le Roux, 1993).

L'utilisation des rhéomètres classiques pour la caractérisation des propriétés rhéologiques de fluides contenant des cristaux de glace (sorbets et crème glacée, coulis de glace) est confrontée à un certain nombre de problèmes (Ayel, 2003 et Cerecero, 2003) :

- Une fusion partielle de la glace peut avoir lieu à cause du réchauffement généré par les flux de chaleur venant de l'extérieur, par la friction, par conduction de la chaleur avec les parties métalliques du rhéomètre.
- La taille des cristaux de glace ne doit pas dépasser 1/10 du diamètre de l'entrefer.
- L'échantillon peut glisser à la surface du mobile en rendant les mesures erronées.
- Les cristaux de glace sont soumis à l'effet de la gravité qui provoque une décantation et à l'effet centrifuge dû à la rotation du mobile. Ainsi les cristaux sont séparés de manière variable selon leur taille ce qui génère un échantillon non homogène.

Le comportement rhéologique d'une crème glacée est principalement fonction de la température et de la fraction occupée par chaque phase du système polydispersé. Ceci fait qu'au cours du glaçage et de la congélation, le comportement rhéologique de la crème glacée est un indicateur de «l'avancement de la réaction de transformation» (Windhab *et al.*, 2001).

Différentes approches ont été utilisées pour caractériser le comportement rhéologique des crèmes glacées. Sherman (1966) a mesuré les propriétés rhéologiques d'une crème glacée congelée et fondue. Il a mis en évidence le comportement viscoélastique de la crème glacée au moyen d'un viscoélastomètre à plan parallèle. Les échantillons étaient congelés entre les deux plans pendant 18 heures à une température qui a varié suivant les essais entre  $-7^{\circ}\text{C}$  et  $-15^{\circ}\text{C}$ . La caractérisation est effectuée par des tests de fluage. Il propose des modèles associant des composantes élastiques (caractérisées par des modules de Young  $E_i$ ) et des composantes visqueuses (caractérisées par des viscosités  $\mu_i$ ). Goff *et al.* (1995) ont mesuré la viscoélasticité de la crème glacée en utilisant des

mesures dynamiques (mobile oscillant). L'influence de la température et de la présence de stabilisateurs a été étudiée par le suivi du module élastique  $G'$  et module visqueux  $G''$ . Ils ont montré que la présence de stabilisateur modifie la cinétique de congélation en réduisant la mobilité et la diffusion au sein du système congelé.

### ***1.8.3 Caractérisation rhéologique des coulis de glace et sorbets alimentaires***

On appelle souvent 'coulis de glace' les solutions contenant des cristaux de glace mais qui restent liquides (pompables). Notre étude porte sur l'étape de pré-congélation (glaçage) de sorbets et crèmes glacées où le produit, mis à part la présence de bulle d'air, est essentiellement une suspension de particules rigides dans une solution visqueuse comme dans un coulis de glace.

L'un des premiers à avoir étudié la viscosité de suspensions diluées de particules solides dans des liquides Newtoniens, a été Albert Einstein en 1906. Il a montré que la viscosité d'une suspension dépend de la concentration de particules (fraction volumique des cristaux de glace  $\phi_{v,g}$ ) et de la viscosité de la phase continue ( $\mu_{\phi c}$ ). En travaillant sur des particules sphériques rigides, il a obtenu l'expression suivante :

$$\mu = \mu_{\phi c} (1 + 2,5 \phi_{v,g}) \text{ (Equation I-25)}$$

Le modèle d'Einstein ne s'applique qu'à des suspensions très diluées et l'effet de la taille des particules ainsi que l'interaction entre particules ne sont pas considérés. Pour des concentrations plus élevées, l'approche la plus simple consisterait à ajouter des termes d'ordre plus élevé de la fraction volumique de particules. Batchelor (1977) a, par exemple, proposé l'expression suivante pour calculer la viscosité des suspensions :

$$\mu = \mu_{\phi c} (1 + 2,5 \phi_{v,g} + 6,2 \phi_{v,g}^2) \text{ (Equation I-26)}$$

D'autres auteurs, Christiansen et Kauffeld (1997), Bell (1996) et Ben Lakhdar (1998), en travaillant avec du coulis de glace non alimentaire, ont utilisé la relation de Thomas (1965)

applicable pour des fractions volumiques en particules solides pouvant atteindre 40% et des diamètres compris entre 0.099 et 435  $\mu\text{m}$ , pour calculer l'augmentation de la viscosité :

$$\mu = \mu_{\phi c} (1 + 2,5 \phi_{v.g} + 10,05 \phi_{v.g}^2 + 2,73 \cdot 10^{-3} \exp \{16,6 \phi_{v.g}\}) \quad (\text{Equation I-27})$$

Ces corrélations relatives à des suspensions de particules solides dans un liquide Newtonien, considèrent que la suspension a également un comportement Newtonien. Ceci n'est en fait vérifié qu'à faible concentration de glace. Plusieurs auteurs ont, en effet, montré que le comportement rhéologique du coulis de glace peut être considéré comme Newtonien pour des faibles concentrations en glace ( $\leq 6\%$ ) mais qu'il devient rhéofluidifiant pour des concentrations plus importantes (Bell, 1996, Ben Lakhdar, 1998, Cerecero (2003) et Ayel *et al.* (2003)).

Happel (1957) (d'après Martínez-Padilla *et al.*, 1999) propose également un modèle théorique valable pour des suspensions semi-concentrées ( $0,05 < \Phi_{vg} < 0,5$ ) :

$$\mu = \mu_{\phi c} (1 + 5,5) \left[ \frac{4\phi_{vg}^{7/3} + 10 - \left(\frac{84}{11}\right)\phi_{vg}^{2/3}}{10\left(1 - \phi_{vg}^{10/3}\right) - 25\phi_{vg}\left(1 - \phi_{vg}^{4/3}\right)} \right] \quad (\text{Equation I-28})$$

La viscosité de la phase continue dépend de la composition de cette phase. Dans le cas des solutions de saccharose, Génotelle (1978) a établi la relation suivante valable pour des fractions massiques en sucre ( $\omega$ ) comprises entre 0,2 et 0,8 et des températures (T) entre 0 et 80°C :

$$\mu_{\phi c} = 10^{-3} * 10^{\left(22,46N - 0,114 + M(1,1 + 43,1N^{1,25})\right)} \quad (\text{Equation I-29})$$

$$\text{Avec } N = \alpha * 100 / (1900 - 1800\alpha) \quad (\text{Equation I-30})$$

$$\text{Et } M = (30 - T) / (91 + T) \quad (\text{Equation I-31})$$

Ben Lakhdar (1998) a effectué par viscosimétrie tubulaire la caractérisation du comportement rhéologique de coulis de glace produits à partir de solutions eau-éthanol dans un échangeur à surface raclée. Pour des fractions de glace égales ou supérieures à 6%, le coulis de glace présente un comportement non-Newtonien rhéofluidifiant. La figure I-13 présente des exemples de rhéogrammes de coulis de glace où l'on observe nettement que la viscosité apparente diminue avec le gradient de vitesse. L'indice du comportement à l'écoulement est très dépendant de la fraction massique de glace, variant de 1 à environ 0,26.

Remarque : Les travaux effectués par Ben Lakhdar (1998) n'ont été réalisés qu'avec un tube viscosimétrique et ne permettent pas de répondre à la question d'un éventuel glissement à la paroi qui aurait pu fausser l'interprétation des mesures.

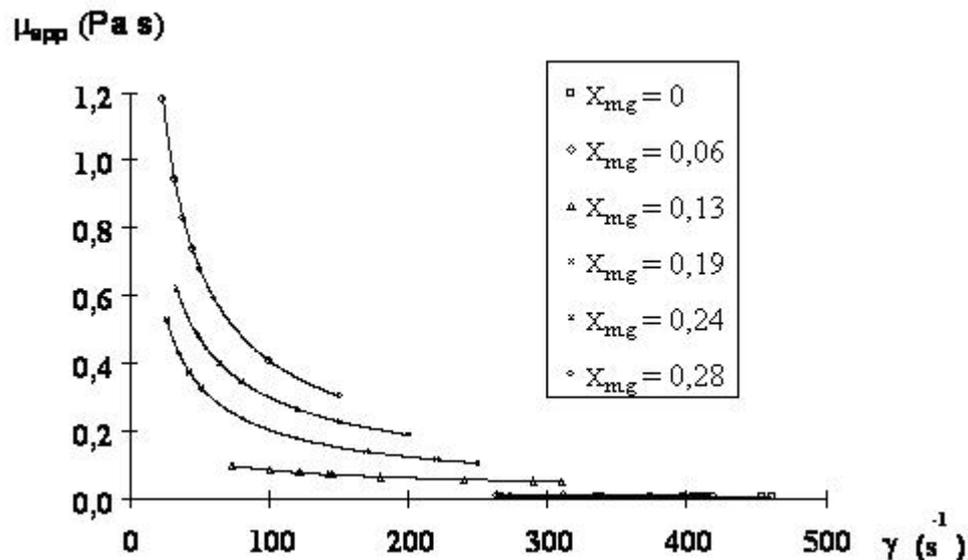


Figure I-13. Evolution de la viscosité apparente du coulis de glace pour différentes fractions massiques en glace. (Ben Lakhdar, 1998).

Dans le domaine des sorbets alimentaires, Cerecero (2003) a effectué des travaux sur la caractérisation rhéologique par viscosimétrie tubulaire d'un système modèle eau-sucre. Cette étude a permis d'obtenir des rhéogrammes en fonction de la fraction de glace et de la concentration initiale de saccharose. Ces rhéogrammes ont pu être approchés par la loi d'Ostwald. Le dispositif muni de 4 tubes de diamètres différents en série a permis de faire varier la vitesse de cisaillement en jouant soit sur le débit soit sur le diamètre. Avec ce dispositif, Cerecero (2003) n'a pas observé de glissement à la paroi. Elle a constaté que les suspensions de cristaux de glace sont rhéofluidifiantes même pour des faibles concentrations de glace (à partir de 6%). Un modèle

général de comportement rhéologique qui donne la viscosité apparente en fonction de la concentration de glace, de la teneur initiale en saccharose et de la vitesse de cisaillement a été proposé :

$$\mu_{\text{app}} = (1,8\omega_0 - 0,3).e^{(24\alpha_0 - 2,87)\phi_{\text{vg}}.\dot{\gamma}^{(0,646-1)}} \quad (\text{Equation I-32})$$

Ces modèles montrent bien que lorsque le volume de la phase dispersée augmente, la viscosité augmente également. Cependant, lorsque les particules interagissent, la viscosité n'est plus une simple fonction de la fraction volumiques en particules et ces modèles qui ne tiennent pas compte de l'influence de la forme des particules, ni de leur taille, ni de leur déformabilité, doivent être considérés avec précautions.

Genovèse *et al.* (2007) constatent que si les particules sont non sphériques, il y aurait plus d'énergie dissipée et par conséquent la viscosité augmenterait. Il évoque l'étude de Kitano *et al.* (1981) qui ont étudié l'effet de la morphologie des particules dans des suspensions concentrées et ont proposé une modification de la relation de Krieger-Dougherty pour des particules non sphériques :

$$\frac{\mu}{\mu_{\phi_c}} = \left(1 - \frac{\phi_{\text{vg}}}{\theta}\right)^{-2} \quad (\text{Equation I-33})$$

où  $\theta$  est un paramètre ajustable qui diminue lorsque le ratio (L/D) des particules augmente. Par exemple dans le cas des particules irrégulières ( $6 < L/D < 8$ ),  $\theta = 0.44$ .

#### ***1.8.4 Caractérisation rhéologique en cours de transformation***

Peu de travaux sont consacrés dans la littérature à la mesure de l'évolution rhéologique d'un fluide en cours de transformation. En géométrie de Couette, on peut citer les travaux portant sur la cuisson des suspensions d'amidon, notamment ceux de Lagarrigue (2002) qui a suivi le comportement rhéologique au cours de la gélatinisation. L'effet couplé des paramètres thermiques et mécaniques sur le gonflement des grains d'amidon a été étudié et une modélisation de l'évolution du comportement rhéologique a été effectuée.

Beaucoup de travaux sont réalisés en rhéomètres à cuve agitée (rhéomètre mixeur). Le produit est contenu dans une cuve fixe, éventuellement chauffée ou refroidie et le couple est mesuré sur l'axe d'un mobile d'agitation dont la géométrie est variable.

Ce type de rhéomètres est utilisé pour déterminer les propriétés d'écoulement de nombreux produits alimentaires, en particulier dans le cas de suspensions concentrées ou lorsque l'on observe des phénomènes de sédimentation et ou de glissement sur les géométries classiques. Il est souvent utilisé pour des fluides dont on sait qu'ils obéissent à la loi de puissance (Steffe, 1996).

Même si la vitesse de cisaillement n'est pas uniforme dans ce type de géométrie on peut toutefois déterminer une vitesse de cisaillement moyenne dans cette géométrie pour des fluides non-Newtonien (Rao, 1984 ; Castell-Perez, 1990). L'évaluation repose sur la méthode de Metzner et Otto (1957). Le couple mesuré est associé à une vitesse de cisaillement moyenne qui est proportionnelle à la vitesse de rotation du mobile :

$$\dot{\gamma}_{\text{moy}} = k' \Omega \quad (\text{Equation I-34})$$

La valeur de la constante de proportionnalité,  $k'$ , dépend des propriétés rhéologiques du fluide, de la géométrie de la cuve et du mobile (Castell-Perez, 1990). Cette méthode a été utilisée notamment par Dolan (1990) pour caractériser le comportement rhéologique de suspensions d'amidon en cours de gélatinisation.

Pour réaliser des mesures rhéologiques au moyen d'une géométrie non conventionnelle telle que celle d'un agitateur dans une cuve cylindrique, il est également fréquent d'utiliser l'analogie de Couette (Steffe 1986, Chavez 2002, Choplin et Marchal 1999, Benkhelifa et al. 2008). Cette méthode consiste à considérer que le mobile de géométrie complexe a un comportement analogue de celui d'un cylindre dans une géométrie de Couette, et à déterminer ensuite expérimentalement le rayon équivalent du cylindre interne virtuel qui générerait pour une même vitesse de rotation, le même couple de friction que le mobile de géométrie complexe, ceci pour un fluide Newtonien ou non-Newtonien.

Castell-Perez (1987) a utilisé un dispositif expérimental de ce type pour étudier le comportement rhéologique de suspensions alimentaires. Il est composé d'un viscosimètre Brookfield RVTD muni d'un mobile de type agitateur comme mobile de mesure. Des rampes en température sont réalisées au niveau de la cuve extérieure par circulation d'un fluide dont la température est contrôlée au moyen de trois bains thermostatés (Dolan, 1990). La température est mesurée au cours de l'essai au niveau du bas de la cuve et est assimilée à la température de l'échantillon. Dans le cas des suspensions de cristaux de glace (crème glacée), ce type d'instrument présente l'avantage de limiter la sédimentation des cristaux

L'étude de l'évolution du comportement rhéologique d'un mix de crème glacée a été effectuée dans le cadre des travaux de Chavez (2002) qui a utilisé cette méthode (mesure et interprétation de l'évolution du couple au niveau de l'agitateur d'un petit réacteur). Cet auteur a mesuré les propriétés viscoélastiques au cours de la congélation d'un mix dans un rhéomètre à effet Searle, (où la cuve tourne et le mobile est fixe). Une lame racleuse avait été installée pour racler la paroi froide. Mais dans l'étude de Chavez (2002), la température dans l'échantillon n'était pas mesurée et la cinétique de cristallisation n'était pas contrôlée. La température de l'échantillon, est indispensable pour connaître la concentration de glace (c.f. Annexe1). Le fait de ne pas disposer de cette mesure est un frein majeur pour la caractérisation rhéologique.

Il est à noter enfin que la configuration et l'échelle de l'échangeur dans les études rencontrées sont très variées. La figure suivante (figure I-14) montre quelques exemples de géométries étudiées.

Dans certaines études (Russell et al. 2003, Qin et al. 2003), il s'agit d'un plan refroidi d'un côté par un liquide frigoporteur, la solution qui congèle étant de l'autre côté. Un agitateur vient racler périodiquement les cristaux formés sur la surface refroidie. Dans d'autres travaux, il consiste en une cuve (rhéo-mixeur), refroidie sur les parois et équipée par un système de raclage qui vient arracher les cristaux formés sur la paroi. Alvarez et Udé (2003) ont développé au Cemagref un simulateur expérimental original (rhéomètre racleur) utilisé en suite par Benkhelifa et al. (2008), afin de représenter en mode batch, l'histoire thermo-mécanique que suit le produit dans un ECSR industriel. Il s'agit d'un viscosimètre à cylindres coaxiaux équipé de lames racleuses. Il permet d'imposer une cinétique thermique et une vitesse de cisaillement proche de celle rencontrée à l'échelle industrielle. Enfin, d'autres études ont utilisé des échangeurs en continu et de taille pilote (Russel et al., 1999 ; Cerecero, 2003 et Mabit, 2003).

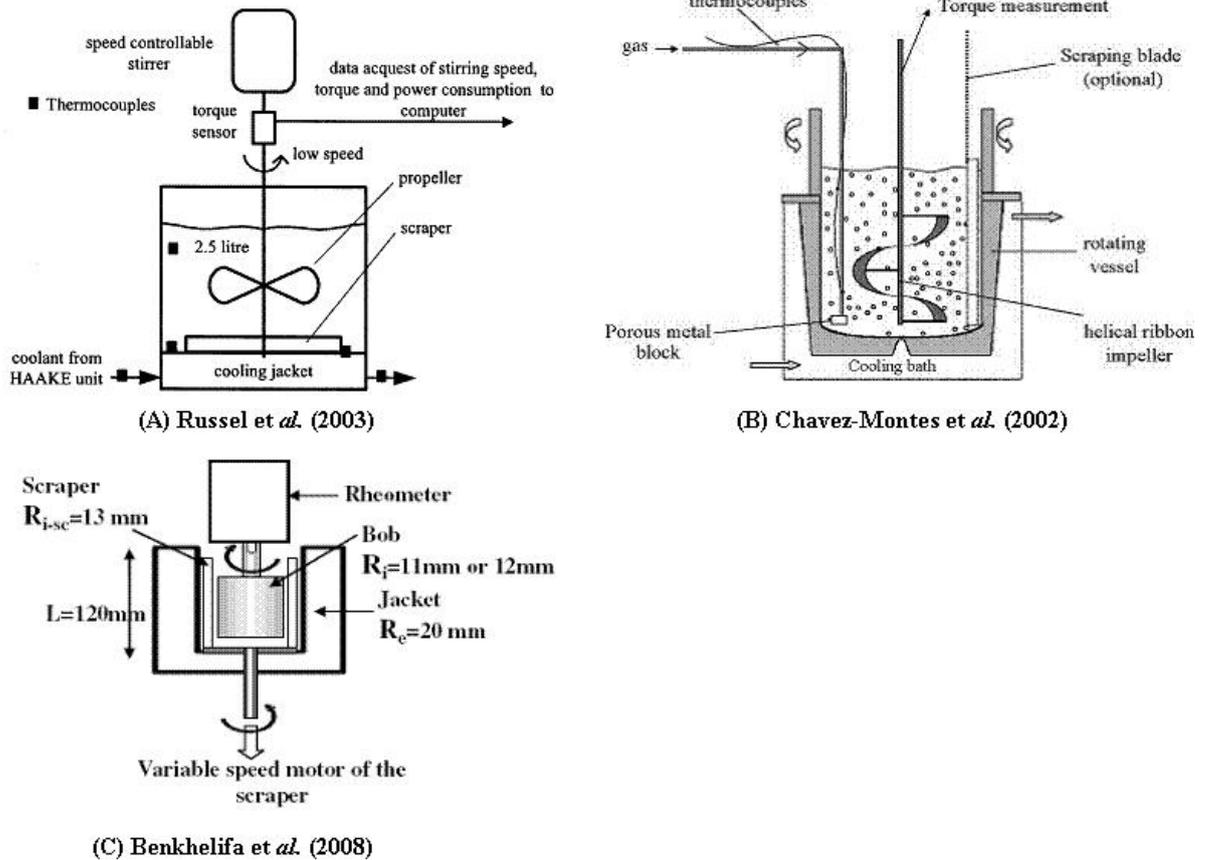


Figure I-14. Exemples de différentes configurations utilisées pour l'étude de l'évolution rhéologique d'un produit au cours d'un refroidissement par surface d'échange raclée.

Dans notre étude, nous avons choisi d'employer une géométrie de rhéo-mixeur. En plus de la cuve de l'ECSR, caractérisée par la présence des lames racleuses, le mobile d'un rhéomètre est plongé dans la cuve de l'échangeur comme capteur de couple. A l'aide de l'analogie de Couette (explicitée plus en détail par la suite), le couple mesuré est transformé en viscosité apparente.

## I.9 CONCLUSION DE LA PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

L'étape de glaçage est une étape déterminante de la texture des sorbets et des crèmes glacées. Nous avons défini dans cette étude bibliographique les différents phénomènes qui peuvent avoir lieu durant cette étape se déroulant dans un ECSR: l'écoulement, le transfert thermique et notamment les mécanismes thermodynamiques et cinétiques de la cristallisation (nucléation et croissance). Nous avons introduit notamment les paramètres que nous allons considérer dans notre étude expérimentale et dans notre approche de modélisation comme les notions de sous-

refroidissement, de l'équilibre thermodynamique et de la vitesse de nucléation et de croissance. Notre étude concerne essentiellement des solutions sucrées modèles, et nous avons donc ajouté à la fin de ce manuscrit une annexe (annexe1) qui présente les propriétés thermo-physiques des solutions sucrées, et qui nous servira pour calculer les différents paramètres à partir des mesures de température.

Grâce à cette étude, nous avons établi un inventaire des différentes techniques expérimentales qui peuvent nous permettre de caractériser les évolutions granulométriques et rhéologiques d'un sorbet pendant le glaçage. Au terme de cette étude, nous avons choisi d'employer la microscopie pour recueillir l'information sur l'ordre de grandeur de la taille des cristaux et leur morphologie et d'utiliser une sonde FBRM plongée directement dans l'échangeur pour mesurer en temps réel la formation et la croissance des cristaux. Pour les mesures rhéologiques, notre approche sera similaire à celle de Benkhelifa et *al.* (2008). En effet, nous avons choisi d'employer une géométrie de rhéo-mixeur. En plus de la cuve de l'ECSR, caractérisée par la présence des lames racleuses, le mobile d'un rhéomètre est plongé dans la cuve de l'échangeur pour mesurer le couple de frottement engendré par le produit qui congèle.

Nous avons enfin, évoqué les différentes approches pour modéliser le couplage de ces phénomènes (écoulement, transfert thermique et cristallisation) dans un ECSR. Suite à cette étude, notre approche sera basée sur le couplage de la CFD et du bilan de population (PB) qui sera discrétisé à l'aide de la méthode des classes.

# Matériels & Méthodes



## Chapitre II – MATERIELS ET METHODES

---

### Introduction

Un simulateur expérimental d'ECSR de taille laboratoire a été utilisé dans le but de caractériser le couplage entre le transfert thermique, l'écoulement, et la cristallisation durant la congélation de sorbets. Dans ce simulateur fonctionnant en batch, on cherche à reproduire l'histoire thermo-mécanique que subit en moyenne le produit lorsqu'il traverse un ECSR industriel.

Cet échangeur a été fabriqué et mis au point au Cemagref par Alvarez et Udé (2003). Il permet d'utiliser de petites quantités de produit (une centaine de grammes environ) contrairement à un échangeur de taille pilote qui traite plusieurs kilogrammes de produit. Un autre de ses avantages est de pouvoir faire des essais dans un temps relativement court et ceci dans des conditions thermiques et mécaniques contrôlées. Ce simulateur peut ainsi être utilisé pour prédire le comportement d'un ECSR pour différentes conditions opératoires et différentes formulations de produit.

Afin de mieux comprendre le couplage entre les différents phénomènes, nous avons cherché à suivre et caractériser les paramètres suivants : pour l'étude thermique, le suivi des températures du sorbet et de la cuve de l'ECSR; pour l'étude rhéologique, une mesure de couple caractérisant l'évolution de la viscosité du sorbet et donc de sa texture; pour l'étude de la cristallisation, un suivi de la granulométrie des cristaux. Cette étude a été effectuée en fixant pour chaque essai les paramètres suivants : la température du bain du liquide de refroidissement de la paroi de la cuve de l'ECSR, la vitesse de raclage dans l'échangeur et la formulation du produit (nous nous sommes volontairement limités à l'étude de l'influence de la concentration de sucre et de xanthane - faisant souvent partie des stabilisants ajoutés dans les crèmes glacées - dans la solution initiale et à titre comparatif deux solutions commerciales de sorbet et crème glacée ont aussi été testées). Un plan d'expérience a alors été adopté afin de faire varier alternativement chacun de ces paramètres.

Nous disposons au préalable des techniques suivantes pour notre étude. Pour le suivi des températures, des thermocouples et des sondes de platine pouvaient être utilisées à condition de

s'assurer de leur position dans l'échangeur et de leur précision à l'aide d'un étalonnage. Pour le suivi rhéologique, le laboratoire a fait l'acquisition d'un rhéomètre commercial permettant des mesures de viscosité élevée, ce qui est le cas des produits en cours de congélation. Il a fallu adapter la géométrie des mobiles de mesure de couple pour le cas de notre étude en particulier.

Enfin, un travail important de mise au point de techniques expérimentales a du être effectué pour le suivi de la cristallisation puisque nous ne disposons à priori d'aucune technique pour ce suivi. Nous avons alors cherché, à partir d'une étude bibliographique sur le sujet, quelles étaient les techniques les plus appropriées permettant de caractériser la granulométrie durant la cristallisation de l'eau. Deux méthodes ont été employées : une méthode de photo-microscopie qui a permis d'obtenir des informations d'ordre qualitatif sur les cristaux, et une méthode in situ par réflexion d'un faisceau laser focalisé qui a permis le suivi de la cinétique de cristallisation.

Dans ce chapitre 'matériels et méthodes', nous présenterons dans un premier temps le simulateur expérimental d'ECSR. Puis nous détaillerons la composition des solutions testées. Nous présenterons ensuite les différentes méthodes de mesure mises au point : les capteurs de température, le rhéomètre et les mobiles pour la mesure du couple, la méthode de photo-microscopie et la méthode par réflexion laser pour caractériser la cristallisation. Enfin, nous présenterons le protocole expérimental mis au point pour le suivi de ces paramètres lors de la congélation des solutions dans l'échangeur.

## **II.1 PRESENTATION DU SIMULATEUR EXPERIMENTAL D'ECSR**

Il s'agit d'un échangeur de chaleur à surface raclée de petite taille, fonctionnant en batch. Il est constitué d'une cuve en aluminium d'environ 100ml, de rayon intérieur  $R_{i,cuve}$  égal à 20 mm et de hauteur 118mm (Figure II-1). Cette cuve est munie d'une double enveloppe où circule un fluide frigopporteur permettant le refroidissement de la solution contenue dans la cuve et de résistances électriques permettant un chauffage de la paroi de la cuve. Une isolation thermique est placée sur la double enveloppe afin de limiter les pertes par les parois.

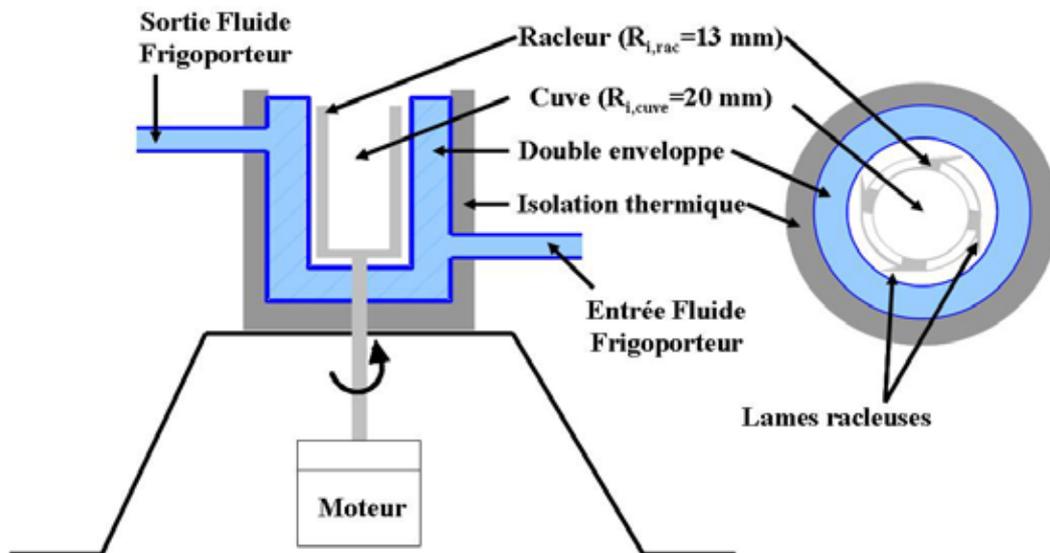


Figure II-1. Schéma du simulateur : (à gauche) vue de profil, (à droite) vue de dessus.

Le racleur est constitué de quatre lames en inox d'épaisseur 1,5 mm montées sur un support cylindrique à faces creuses de rayon intérieur  $R_{i, \text{rac}}$  égal à 13mm et de hauteur 100mm. Les extrémités des lames sont distantes de 1mm de la paroi et détachent les cristaux se formant à la paroi froide de la cuve. Le raclage des cristaux est ainsi réalisé de façon différente à celui du système industriel réel où les lames sont souvent flottantes et maintenues au batteur qui occupe l'intérieur du freezer.

### II.1.1 Instrumentation du simulateur

Le racleur est piloté par un moteur (VEXTA BLFD 120C, Japan), dont la gamme de vitesses est comprise entre 20 et 800 tr/min avec une précision à  $\pm 1\%$ . Un tachymètre (IVO, modèle NE 203) est employé pour mesurer et calibrer la vitesse de rotation du racleur. Cet appareil combine les fonctions de photoémetteur et de photorécepteur, son fonctionnement est analogue à celui du stroboscope. Il est placé en face de l'arbre de rotation du moteur sur lequel un adhésif brillant est placé et dont il compte le nombre de passages. Le tachymètre utilisé présente une résolution de 1 tr/min, ce qui peut être considéré comme acceptable.

Pour contrôler les températures, des thermocouples sont fixés dans la paroi d'échange de l'échangeur ainsi qu'à l'entrée et la sortie du fluide frigoporteur. Une sonde Pt100 est plongée dans la solution à congeler (voir détails dans le §. II.3). Une centrale d'acquisition (HP34970A, USA)

permet le transfert des mesures thermiques vers un ordinateur où ces valeurs sont stockées et traitées. Le racleur ainsi instrumenté est présenté dans la figure suivante (Figure II-2).

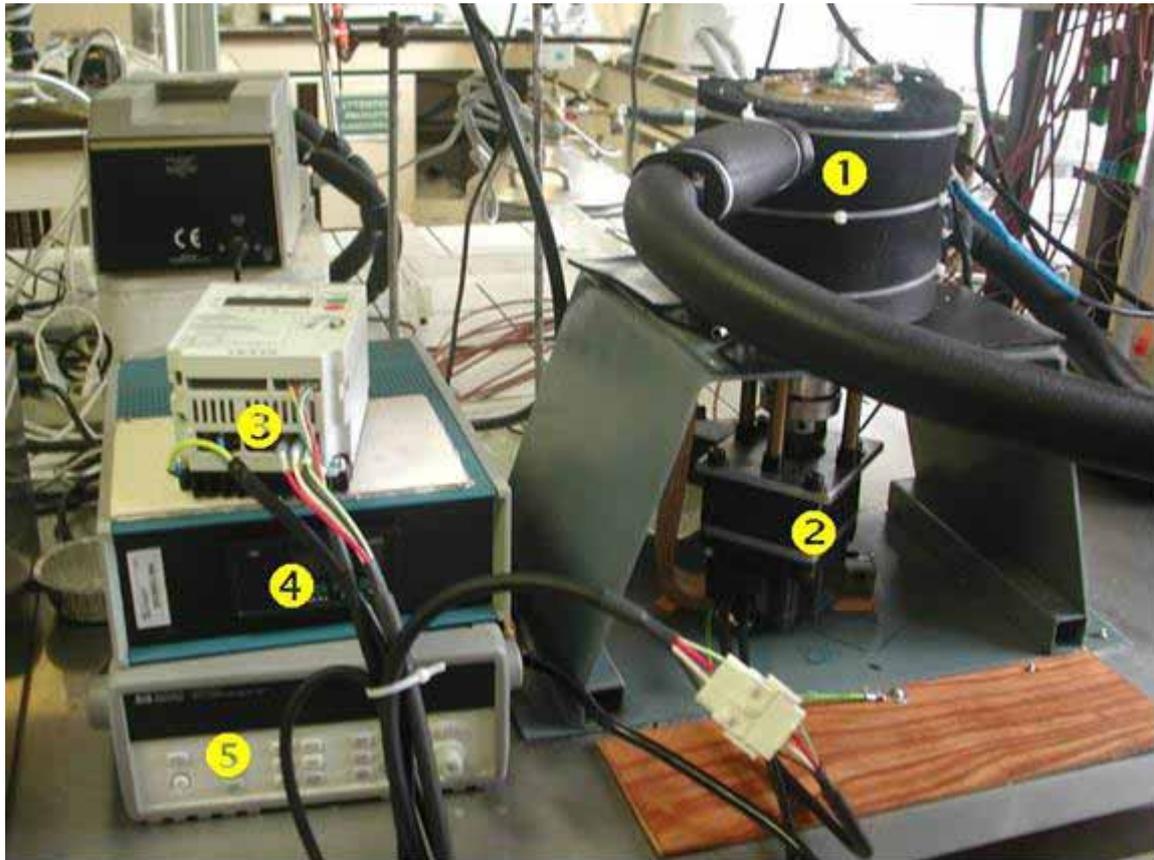


Figure II-2. Instrumentation du simulateur : ① Cuve du simulateur, ② Moteur, ③ Boîtier du contrôle de la vitesse de rotation du moteur, ④ Boîtier de lecture de la vitesse du moteur relié au tachymètre, ⑤ Centrale d'acquisition des températures.

Enfin, la cuve de l'échangeur étant ouverte sur le dessus, d'autres capteurs peuvent être plongés dans la solution pour effectuer certaines mesures durant la congélation.

### II.1.2 Réfrigération du simulateur

Le simulateur est alimenté par une boucle de réfrigération constituée de deux bains thermostatés (Figure II-3). Ces deux bains pompent le fluide frigoporteur afin de refroidir les parois du simulateur. Le fluide frigoporteur utilisé dans cette étude est une solution commerciale à faible viscosité pouvant être utilisée jusqu'à  $-50^{\circ}\text{C}$  à base d'huile silicone (Fluide Thermal H5S, Julabo<sup>TM</sup> constitué de polydimethylsiloxan).

Deux vannes à trois voies permettent le choix du bain en fonction de la température recherchée. Le premier bain (Paar Physica Viscotherm VT2, Allemagne) est destiné à la stabilisation de la température de la solution avant la congélation. Il permet d'atteindre une température de consigne du fluide frigoporteur de  $-28^{\circ}\text{C}$  avec un débit maximal de 15 l/min.

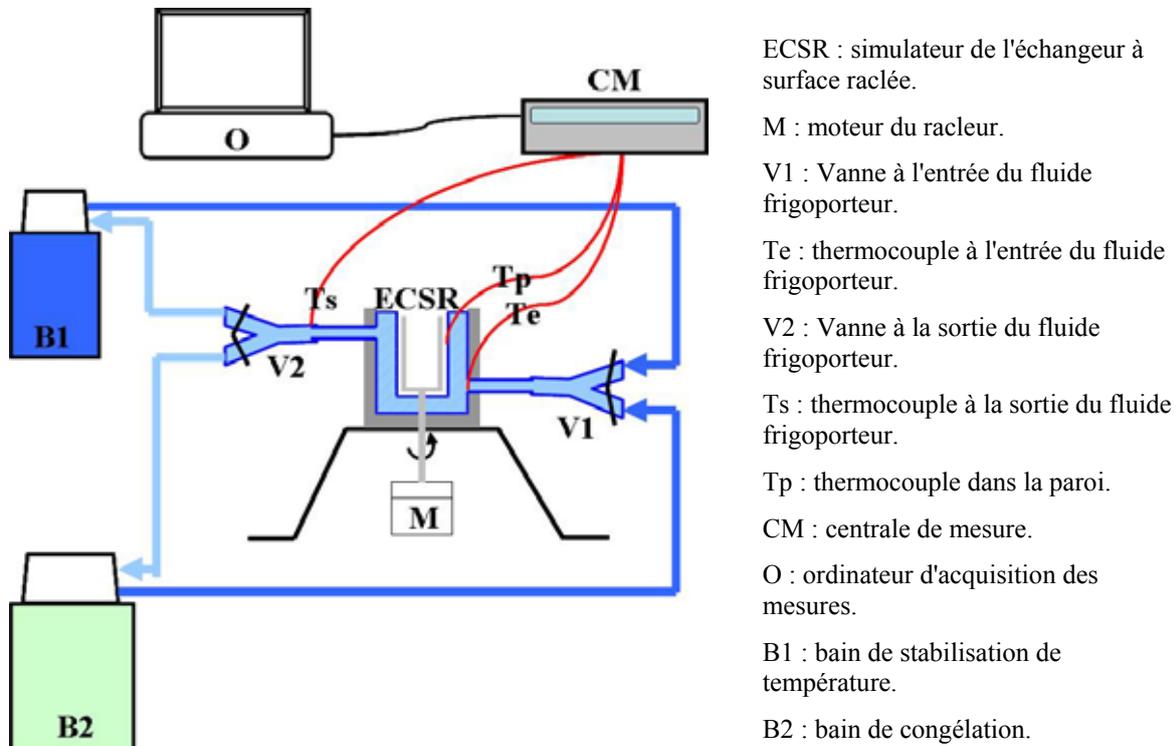


Figure II-3. Schéma global du dispositif expérimental

Le second bain (Julabo FP40-HE, Allemagne) est employé pour la congélation proprement dite. Il s'agit d'un cryostat à puissance frigorifique plus importante, permettant d'atteindre une température de consigne de  $-40^{\circ}\text{C}$ . Son débit de sortie est réglable. Dans le cas de notre étude, le débit a été réglé à la valeur maximale de 26 l/min. Il permet de pouvoir imposer des cinétiques de refroidissement rapide à la paroi si le fluide frigoporteur utilisé à une viscosité relativement faible à basse température ce qui est le cas du fluide utilisé (viscosité apparente de l'ordre de 5-6 mPa.s à  $-10^{\circ}\text{C}$ ).

## II.2 COMPOSITION DES SOLUTIONS TESTEES

Notre étude a concerné plusieurs solutions à base d'eau et de sucre. La solution de référence est une solution eau+saccharose commercial (30% en masse). Cette solution a été utilisée pour mettre au point la technique de photo-microscopie ainsi que pour les études de rhéologie et de

granulométrie par FBRM du sorbet formé dans l'ECSR. De plus, deux autres concentrations de sucre ont été étudiées, à savoir 15 et 45% (massique).

Nous nous sommes intéressés également à l'étude de l'effet d'un stabilisant, le xanthane, sur l'évolution de la cristallisation et de la rhéologie du sorbet dans notre ECSR. Ainsi, nous avons préparé des solutions sucrées à base de saccharose (30%) et de xanthane (ALDRICH, Allemagne) à deux concentrations : 0,2 et 0,4% (massique).

Enfin, la congélation de ces différentes solutions a été comparée à celle de deux mix commerciaux (laiterie de MONTAIGU, France). Pour des raisons de confidentialité, nous donnerons ci-dessous les compositions globales de chaque mix sans détailler la proportion de chaque composant.

Le premier est un mix de sorbet formé d'eau et d'un extrait sec total de concentration 250g/kg ( $\pm 5$ g). L'extrait sec est essentiellement formé de différents sucres : du saccharose (majoritaire), du lactose et du glucose. Ce mix contient également deux stabilisants, la gomme de xanthane et la farine de guar avec une concentration totale de 0,2%. Ce mix a une viscosité moyenne de 0,7 Pa.s à 5°C. Le point de congélation théorique donné par le fabricant est de -2,05 °C.

Le second mix est un mix de crème glacée. L'extrait sec total (300g $\pm$ 5g /kg) est majoritairement composé de saccharose et de lactose exclusivement apporté par le lait. Ce mix contient plus de stabilisants que le précédent (0,5%). La matière stabilisante est composée par des mono/diglycérides d'acides gras, de farine de caroube, de farine de guar et de carraghénanes. Le mix crème glacée a une viscosité de 0,85 Pa.s à 5°C. Le point de congélation théorique donné par le fabricant est de -2,45 °C.

Pour toutes ces solutions, le degré Brix a été mesuré avant la congélation à l'aide d'une mesure de l'indice de réfraction par un réfractomètre ATAGO (Japan) et/ou CETI (Royaume Uni). Nous avons notamment trouvé que le degré Brix du mix du sorbet donne une concentration équivalente en sucre de 25,2 %, celui de crème glacée donne une concentration équivalente de 28%. Ces mesures donnent des températures de congélation théorique commençante identiques à celles données par le fabricant. Mais dans le cas du mix du sorbet, nous avons remarqué que la

solution commence à congeler à une température plus basse, de l'ordre de  $-3,10^{\circ}\text{C}$ . Cette température correspond à une solution de 32,9% de sucre. Nous avons donc considéré cette concentration pour déterminer la fraction massique de glace calculée sous l'hypothèse de l'équilibre thermodynamique.

### **II.3 DESCRIPTION DES METHODES DE MESURE : ETUDE THERMIQUE**

Les mesures de température ont été effectuées principalement à l'aide des différents thermocouples T qui équipent la cuve du simulateur. Trois thermocouples de type T (Cuivre-Constantan) situés à l'intérieur de la cuve à 1 mm de la paroi intérieure permettent de déterminer une température moyenne de la cuve. Deux thermocouples mesurent les températures du frigoporteur respectivement à l'entrée et à la sortie de la double enveloppe. Tous ces capteurs de température sont étalonnés dans la gamme de mesure à l'aide d'une sonde à résistance de platine Pt100 étalon. Les thermocouples étalonnés ont une précision de  $\pm 0,2^{\circ}\text{C}$  à  $0^{\circ}\text{C}$ . En plus de ces thermocouples, la cuve peut être équipée d'une sonde Pt100 qui plonge dans la solution à étudier. Cette sonde de diamètre 1,6 mm et de longueur 55 mm permet de mesurer la température du produit à congeler (précision =  $\pm 0,03^{\circ}\text{C}$  à  $0^{\circ}\text{C}$ ).

La sonde Pt100 est plongée au cœur de la solution, à une profondeur de 3,5 cm de la surface supérieure du fluide (voir Figure II-7). Les températures sont enregistrées toutes les secondes via la centrale d'acquisition et stockées dans des fichiers pour leur traitement ultérieur.

### **II.4 DESCRIPTION DES METHODES DE MESURE : ETUDE RHEOLOGIQUE**

#### **II.4.1 Dispositif expérimental**

Le dispositif expérimental est schématisé sur la Figure II-4. En plus du simulateur de l'ECSR et de la boucle de refroidissement décrite ci-dessus, un viscosimètre rotatif (RheolabQc, AntonPaar, Autriche) est employé afin de réaliser les mesures rhéologiques. Lorsqu'on fait tourner le racleur ou le mobile du rhéomètre, il y a des frottements visqueux du sorbet en transformation sur le mobile. Ce frottement se traduit par un couple qui s'exerce sur le mobile et dont la mesure donne des informations sur l'évolution rhéologique du sorbet.

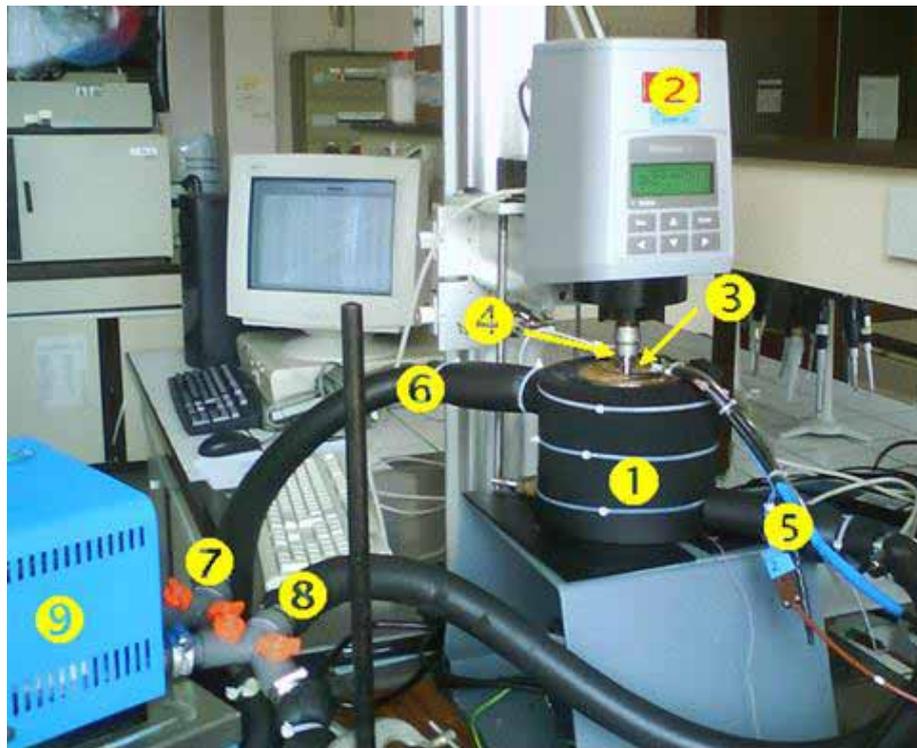


Figure II-4. Dispositif expérimental pour les mesures rhéologiques durant la congélation d'une solution sucrée : ① cuve du simulateur, ② Viscosimètre RheolabQC, ③ Mobile du viscosimètre, ④ Sonde PT100, ⑤ Entrée FF, ⑥ Sortie FF, ⑦ Vanne V2, ⑧ Vanne V1 et ⑨ Bain de stabilisation (B1).

Ce viscosimètre permet de mesurer des couples allant de 0,25 à 75 mNm et des viscosités de 1 à  $10^9$  mPa.s selon le système de mesure (ou le mobile) utilisé. Il a une résolution angulaire de  $2\mu\text{rad}$  et la vitesse de rotation du mobile peut aller de 0,01 à 1500 tr/min. Il permet une mesure du couple exercé par le fluide sur le mobile en fonction de la vitesse de cisaillement imposée et donc une détermination de la viscosité apparente du mélange au fur et à mesure de sa cristallisation. Le détecteur de couple est un mobile en acier sous forme d'une hélice de huit palettes présenté dans la Figure II-5. Les dimensions détaillées de ce mobile sont illustrées dans l'annexe2.

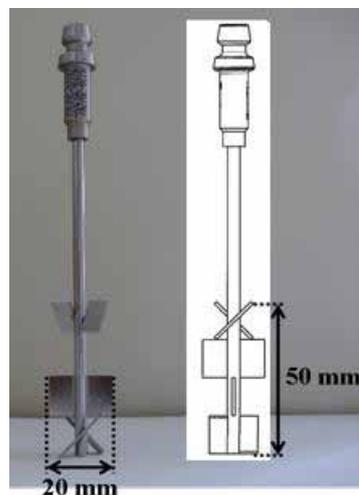


Figure II-5. Mobile utilisé pour les mesures rhéologiques

Le choix de ce mobile a pour objectif d'éviter le phénomène de glissement observé sur un mobile cylindrique d'une part, et d'homogénéiser davantage la température dans la cuve du simulateur d'autre part (un exemple d'hétérogénéité de température dans la cuve est présenté dans l'annexe3). En effet, nous présentons sur la Figure II-6 un exemple de mesure de couple avec un mobile cylindrique (diamètre = 20 mm, hauteur = 70 mm). Nous remarquons sur ce diagramme des changements de pente répétitifs, sur la courbe d'évolution du couple, ceci est dû aux glissements ayant lieu sur la surface du mobile.

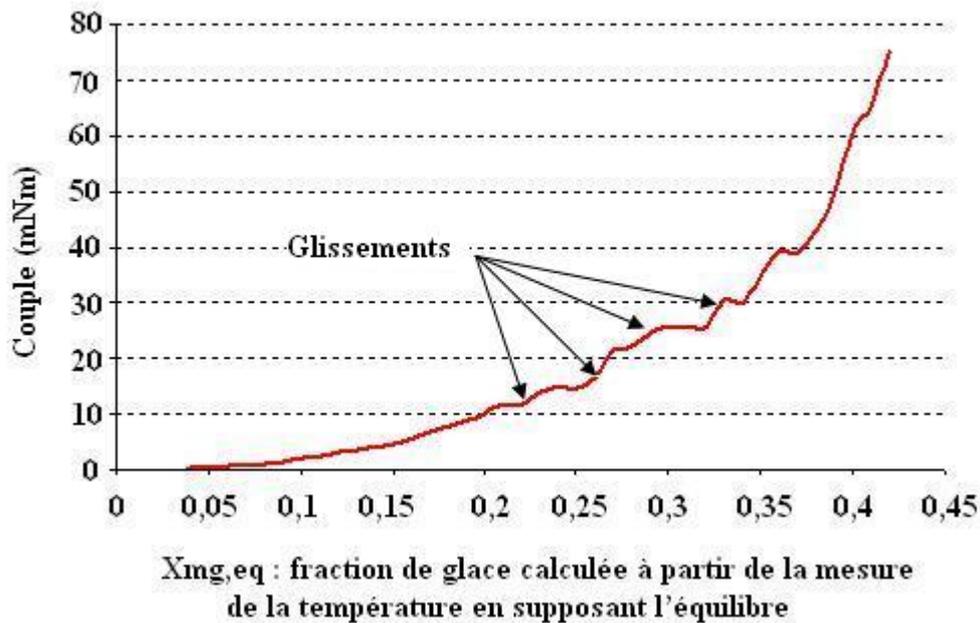


Figure II-6. Mesures du couple avec un mobile cylindrique durant une congélation dans les conditions de référence (solution sucrée à 30%, bain à -20°C et racleur à 300 tr/min), en fonction de la fraction de glace.

Ce phénomène de glissement a été observé avec différents mobiles cylindriques (différents diamètres, matériaux et rugosités) et à différentes vitesses du racleur et du mobile, ce qui explique notre choix d'un mobile en forme en hélice.

Ce mobile est placé au centre de la cuve où la solution à étudier subit sa transformation (Figure II-7). Le racleur et le mobile tournent dans des sens opposés produisant ainsi un cisaillement au niveau du sorbet. La vitesse de ce cisaillement est proportionnelle à la vitesse relative  $N$  définie comme la différence des vitesses du mobile et du racleur  $N_{rel} = N_{rac} - N_{mob}$ , où  $N_{rac}$  est la vitesse des lames racleuses et  $N_{mob}$  est la vitesse du mobile.

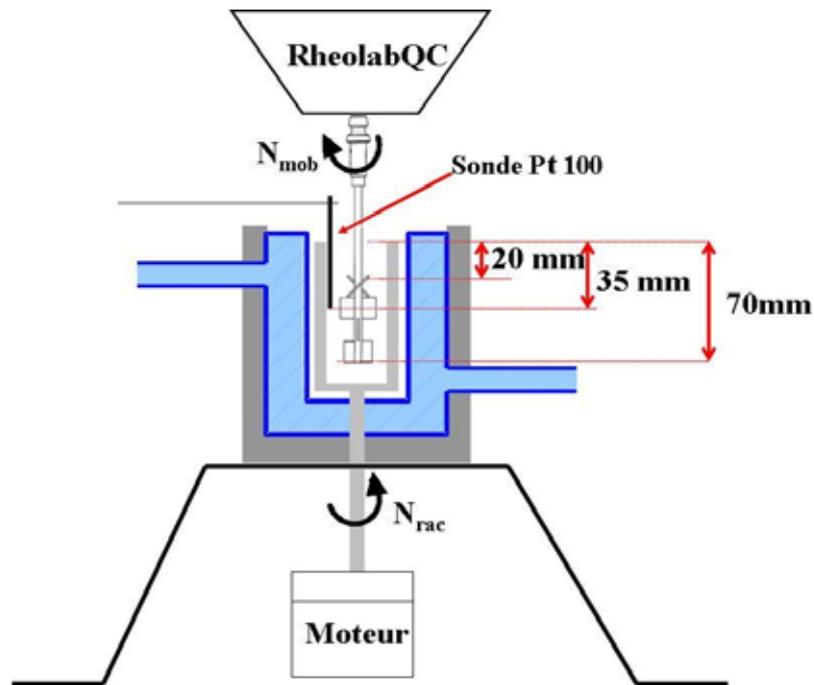


Figure II-7. Disposition de la sonde Pt100 et de l'hélice du rhéomètre dans la cuve du simulateur ( $N_{rac}$  : vitesse des lames racleuses et  $N_{mob}$  : vitesse du mobile).

Dans l'espace entre le mobile et les lames racleuses (3mm), nous plaçons la sonde Pt100 afin de mesurer la température du sorbet lors de la congélation.

#### II.4.2 Calibration et validation des mesures rhéologiques

Durant les essais rhéologiques, on cherche à mesurer l'évolution du couple exercé sur le mobile lors de la formation du sorbet en fonction de la vitesse de rotation du mobile et de celle des lames racleuses.

Cependant, ce système de mesure a la particularité, comparé à un rhéomètre classique de type cylindres coaxiaux, d'inclure des lames racleuses tournant dans un sens opposé au mobile durant la mesure. De plus, le mobile dans notre cas d'étude est une hélice et non pas un cylindre. Ceci induit des écoulements complexes (écoulement axial) qui ne permettent pas, à priori, de relier simplement le couple mesuré sur le mobile aux propriétés rhéologiques.

Dans le cas d'une géométrie à cylindres coaxiaux et dans le cas de fluides newtoniens, la viscosité dynamique  $\mu$  est donnée par la relation suivante (Steffe, 1996) pour un entrefer tel que  $0,5 < R_{mobile} / R_{i,cuve} < 1$  :

$$\mu = \frac{C}{8\pi^2 \cdot H \cdot N_{\text{rel}} \cdot R_{\text{mobile}}^2} \left[ 1 - \left( \frac{R_{\text{mobile}}}{R_{i,\text{cuve}}} \right)^2 \right] \quad \text{Equation II-1}$$

où  $C$  est le couple résistant dû aux frottements visqueux mesuré sur le mobile,  $H$  la hauteur de l'entrefer,  $N_{\text{rel}}$  est la vitesse relative qui est la différence de vitesse de rotation vue par le fluide, soit, dans le cas présent, la différence des vitesses du mobile et du racleur,  $R_{\text{mobile}}$  est le rayon du mobile dans le cas d'un mobile cylindrique et  $R_{i,\text{cuve}}$  le rayon intérieur de la cuve dans le cas d'une cuve simple, sans racleur.

Dans notre cas et afin de relier le couple mesuré à la viscosité des solutions étudiées au cours de leur congélation, un étalonnage des mesures rhéologiques a été effectué afin de déterminer le rayon équivalent de la cuve ( $R_{\text{cuve,eq}}$ ) compte tenu de la présence des lames racleuses et le rayon du mobile cylindrique équivalent à l'hélice ( $R_{\text{mob,eq}}$ ) comme le montre la Figure II-8.

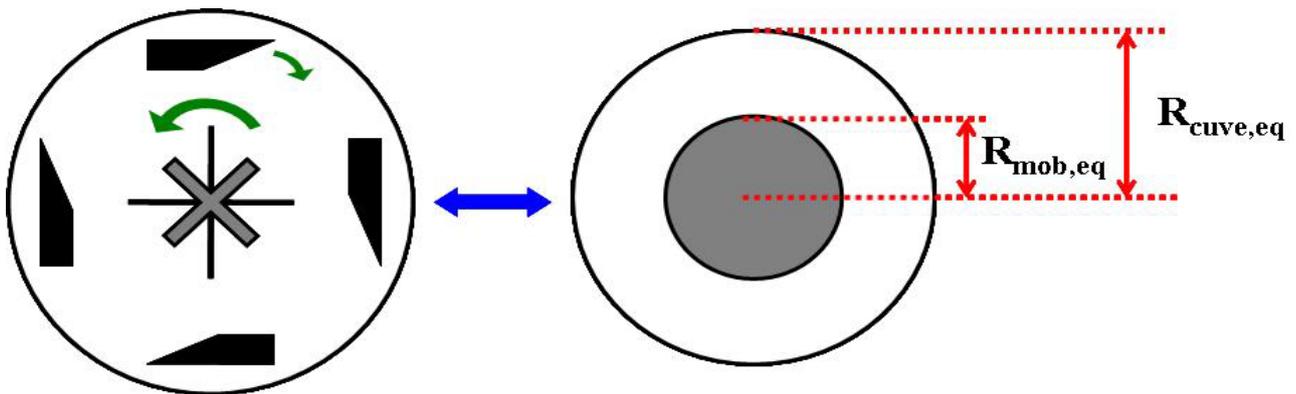


Figure II-8. Détermination du rayon équivalent de la cuve ( $R_{\text{cuve,eq}}$ ) et du rayon du mobile cylindrique équivalent à l'hélice ( $R_{\text{mob,eq}}$ ).

Les essais d'étalonnage ont été effectués sur des fluides Newtoniens monophasiques en situation isotherme, de manière analogue à celle décrite par Benkhelifa *et al.* (2003). La méthode employée, appelée analogie de Couette, a déjà été utilisée pour déterminer un rayon équivalent intérieur dans le cas d'un système utilisant une hélice d'agitation à la place d'un mobile cylindrique dans un rhéo-réacteur (Ait-Kaidi *et al.*, 1997 ; Choplin *et al.*, 2002). Nous l'avons utilisée en deux étapes, afin de déterminer séparément les deux rayons équivalents en utilisant des fluides étalons de viscosité connue à une température donnée.

La première étape a consisté à déterminer le rayon externe  $R_{\text{cuve,eq}}$  équivalent en utilisant un mobile cylindrique (Figure II-9). Ceci revient à définir une cuve cylindrique équivalente – sans lames racleuses - à celle de l'ECSR comme le montre le schéma suivant.

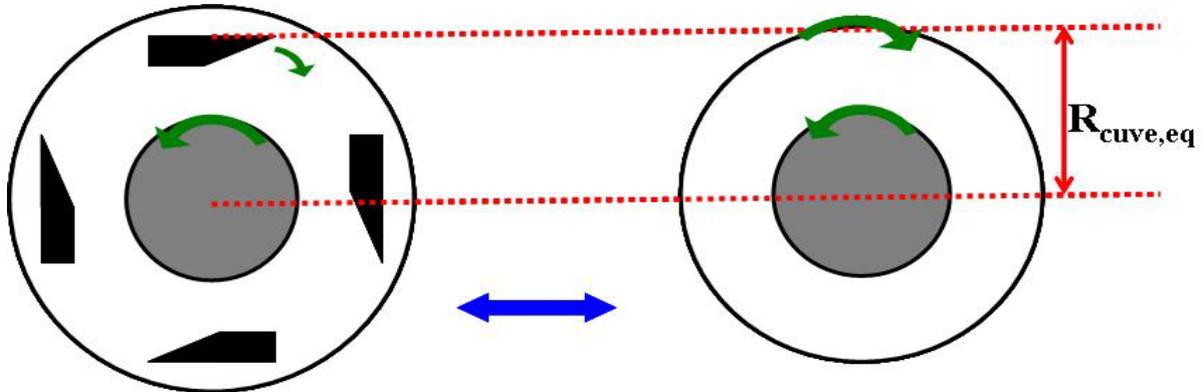


Figure II-9. Analogie Couette dans le cas d'un mobile cylindrique

$R_{\text{cuve,eq}}$  a été déterminé à l'aide d'un mobile cylindrique de même rayon que celui de l'hélice (égal à 10mm) et plongé dans la cuve de l'ECSR. L'évolution du couple en fonction de la vitesse relative a été mesurée à l'aide de trois huiles étalon Newtoniennes (Brookfield®) de viscosités égales à 0,1 Pa.s, 0,482 Pa.s et 1 Pa.s à 25°C. A partir de l'équation II-1 présentée précédemment, une valeur moyenne de  $R_{\text{cuve,eq}}$  égale à **12,51±0,08mm** a été obtenue.

Ensuite, nous avons déterminé le rayon du mobile cylindrique équivalent  $R_{\text{mob,eq}}$  qui conduirait (pour le même fluide et la même vitesse relative) à la même valeur de couple que le mobile hélice (Figure II-10).

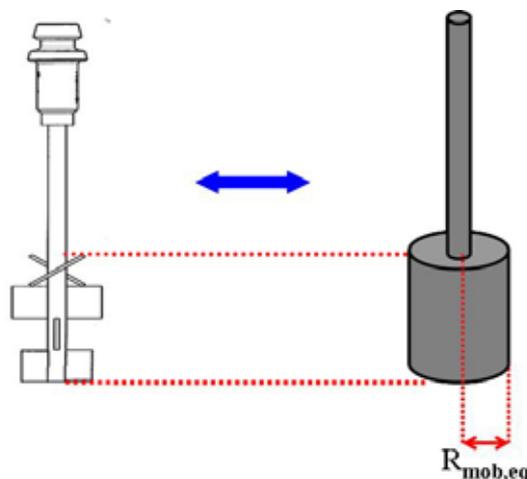


Figure II-10. Rayon du mobile  $R_{\text{mob,eq}}$  cylindrique équivalent à l'hélice axiale déterminée par l'analogie de Couette.

Pour déterminer le rayon  $R_{\text{mob,eq}}$ , nous avons mesuré l'évolution du couple en fonction des vitesses du mobile-hélice et du racleur à l'aide d'une huile étalon Newtonienne de viscosité égale à 4,87 Pa.s à 25°C. Nous avons ensuite calculé  $R_{\text{mob,eq}}$  en considérant que  $R_{\text{i,cuve}}$  est égale à  $R_{\text{cuve,eq}}$  trouvée lors de la première calibration. A partir de l'équation II-1 présentée précédemment et des mesures expérimentales à différentes vitesses, le rayon effectif du mobile a été déterminé :  $R_{\text{mob,eq}} = 11,69 \pm 0,04 \text{ mm}$ .

Lors de ces mesures, la gamme de vitesse est choisie de sorte que le régime reste laminaire sans apparition de tourbillons de Taylor, qui fausseraient les mesures. Ceci correspond à un nombre de Taylor, caractérisant l'hydrodynamique de l'écoulement dans cette géométrie (Steffe, 1996),  $Ta < 41,3$  ; avec:

$$Ta = \frac{2\pi N_{\text{rel}} \cdot R_{\text{mob,eq}} (R_{\text{cuve,eq}} - R_{\text{mob,eq}})}{v} \sqrt{\frac{R_{\text{cuve,eq}} - R_{\text{mob,eq}}}{R_{\text{cuve,eq}}}} \quad (\text{Equation II-1})$$

Où  $v$  est la viscosité cinématique du fluide. Le calcul du nombre de Taylor dans le cas d'une huile étalon (viscosité dynamique = 4,87 Pa.s, masse volumique = 972 Kg/m<sup>3</sup>) en fonction de la vitesse relative du système rhéomètre-racleur montre qu'on est dans les conditions d'un écoulement laminaire (Tableau II-1).

**Tableau II.1. Calcul du nombre Ta avec une huile étalon (viscosité = 4,87 Pa.s).**

$N_{\text{rel}}$ (tr/min)	250	300	350	400	500	600	700
Ta	0,013	0,015	0,018	0,021	0,026	0,031	0,036

Nos mesures avec cette huile étalon ont montré une relation linéaire entre le couple et la vitesse relative de rotation entre le mobile et le racleur. La Figure II-11 montre un exemple de résultat dans le cas où la vitesse du racleur est fixée à 200 tr/min.

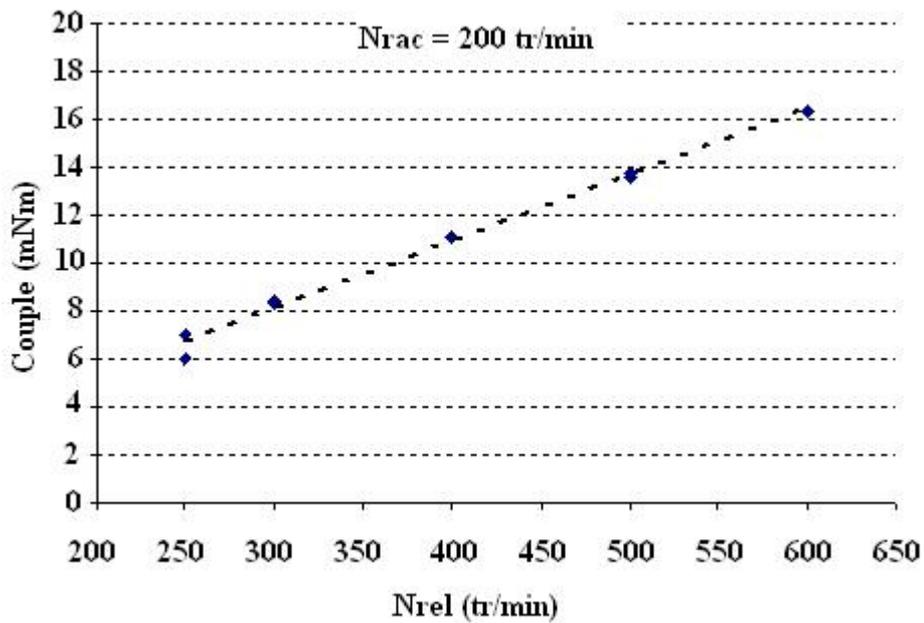


Figure II-11. Mesures du couple avec le mobile hélice dans le cas d'une huile de 4,87 Pa.s et pour une vitesse du raclage de 200 tr/min.

Dans la géométrie complexe du rhéomètre-raclage, les mesures de couple obtenues pour un fluide Newtonien peuvent donc être interprétées comme pour une géométrie classique. Il semble donc que la présence des lames racleuses et la forme d'hélice du mobile n'empêchent pas une mesure représentative d'une viscosité d'un fluide Newtonien monophasique au sein de ce système.

Les valeurs des rayons équivalents, obtenues à l'aide de cet étalonnage seront utilisées par la suite pour la détermination de la viscosité apparentes des sorbets eau-saccharose lors de leur congélation bien que la situation soit assez différente (anisotherme, diphasique, non-Newtonien). Il faudra donc considérer les résultats obtenus avec précaution. Cependant l'utilisation d'une telle analogie a déjà été utilisée au laboratoire dans le même échangeur et il a été montré que, dans le cas de fluides non-Newtoniens en conditions isothermes, l'utilisation d'un rayon équivalent déterminé avec des fluides Newtoniens donnait des résultats relativement proches en termes de viscosité (Benkhelifa et *al.*, 2008).

### II.4.3 Choix des vitesses de rotation

Comme nous l'avons évoqué, nous avons cherché à tracer l'évolution du couple exercé sur le mobile lors de la transformation du sorbet en fonction de différents paramètres (détails dans le §.

II.8). L'étude rhéologique des effets de ces paramètres a été réalisée en imposant une vitesse relative constante (400 tr/min), afin de produire le même cisaillement pour toutes les conditions opératoires.

Par ailleurs, nous avons cherché à déterminer le comportement rhéologique de la solution de référence (30% sucre) lors de sa congélation c'est à dire, à différentes concentrations de glace. Le but était alors de produire des diagrammes analogues aux rhéogrammes classiques donnant l'évolution de la viscosité apparente du sorbet en fonction de la vitesse de cisaillement. Dans ce cas, nous avons travaillé à vitesse relative variable.

La Figure II-12 présente les vitesses des lames racleuses ( $N_{rac}$ ) et du mobile ( $N_{mob}$ ) pour les différents cas étudiés.

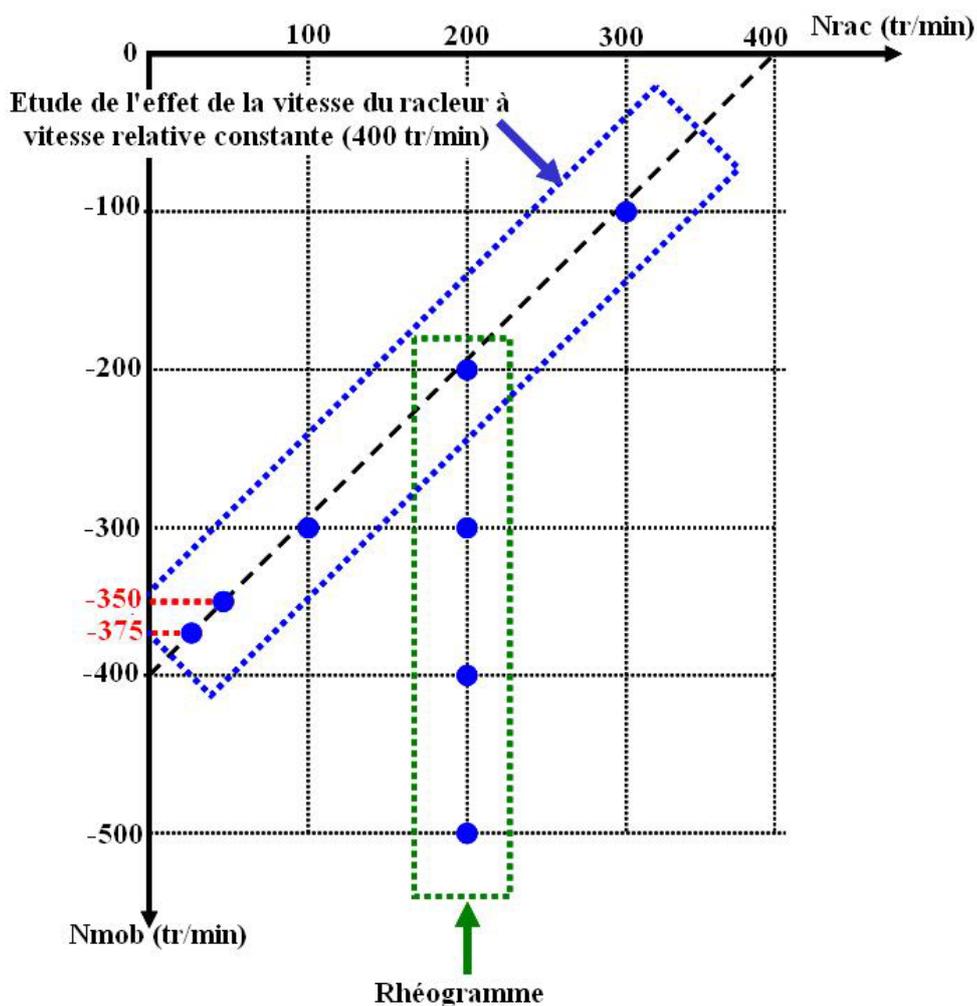


Figure II-12. Vitesses du racleur et du mobile imposées lors de l'étude rhéologique

## **II.5 DESCRIPTION DES METHODES DE MESURE : PHOTO-MICROSCOPIE**

La technique optique d'imagerie demeure une méthode de référence pour caractériser la morphologie et la taille des cristaux. Dans le cadre de l'étude de la cinétique de formation des cristaux dans un ECSR, cette technique peut nous fournir des informations sur les mécanismes de la cristallisation dans ce type d'échangeurs.

Nous avons essayé de mettre au point une technique de visualisation off-line composée essentiellement de deux étapes : la préparation d'un échantillon de cristaux de glace et la visualisation proprement dite. La préparation de l'échantillon consiste essentiellement à prélever un échantillon de cristaux de glace de la cuve et à les disperser dans un fluide froid. L'objectif de cette dispersion est de diluer les cristaux dont la concentration dans le sorbet peut atteindre 50%, afin d'assurer leur bonne visualisation.

Le fluide de dispersion doit être non miscible à l'eau et suffisamment visqueux afin de limiter la mobilité des cristaux et/ou de les fixer. Il doit avoir un indice de réfraction (IR) différent de celui de la glace (1,37), afin d'offrir un bon contraste entre les deux phases. Dans notre étude, ce fluide consiste en de l'huile de silicone (viscosité dynamique = 50 mPa.s, IR = 1,43 à 20 °C, (VWR PROLABO, France)).

La préparation et la dispersion des cristaux de glace ont été effectuées à l'aide de deux méthodes présentées dans ce paragraphe : la première comprend une étape de filtration de la solution résiduelle et la seconde est sans filtration. Une fois dispersés, les cristaux sont visualisés dans des cellules refroidies avec un système optique que l'on décrira à la fin de ce paragraphe.

Lors de toutes de ces étapes de mise au point, le critère d'appréciation a été de caractère qualitatif. Il s'agissait de visualiser un nombre suffisant de cristaux isolés et non fondus. Nous avons cherché lors de chaque étape à contrôler la température de la solution et des ustensiles (spatules) au contact des cristaux et à la garder inférieure au point de fusion (-2,7 °C). Les solutions et ustensiles sont refroidis avant chaque essai en dessous de cette température pour éviter la fonte des cristaux.

### II.5.1 Préparation des cristaux

#### □ Méthode 1 : Filtration + Echantillonnage + Dispersion

Cette méthode est globalement schématisée sur la Figure suivante (Figure II-13). La solution sucrée préparée (30% saccharose) est initialement introduite dans la cuve de l'échangeur. Ensuite, la congélation est lancée par le refroidissement rapide de la paroi de l'échangeur. Au temps souhaité, on arrête l'échangeur et on procède à une filtration afin de séparer la phase solide (glace) de celle liquide (solution résiduelle). L'échantillon solide est ensuite récupéré et dispersé dans une huile froide. Une fois dispersé, l'échantillon est visualisé.

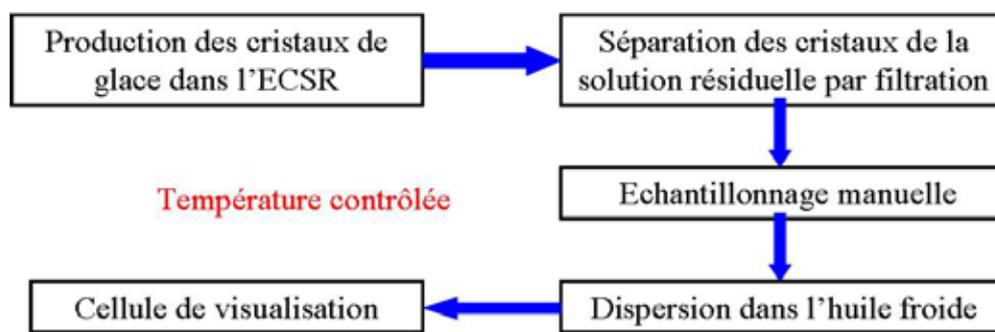


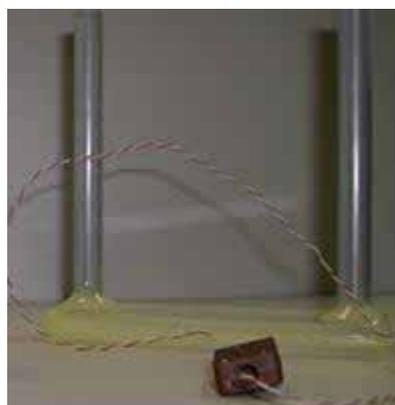
Figure II-13. Protocole expérimental de la méthode 1 de photo-microscopie

La filtration est effectuée une fois que la température du sorbet atteint  $T_{\text{cristaux}} \sim -6^{\circ}\text{C}$ . Cette opération vise à éliminer ou à réduire au maximum la solution résiduelle entourant les cristaux de glace. Ceci prévient la croissance de ces cristaux une fois qu'ils sont introduits dans l'huile de silicone initialement à  $T_{\text{silicone}} \sim -10^{\circ}\text{C}$ . Nous avons choisi  $T_{\text{silicone}}$  suffisamment inférieure à  $T_{\text{cristaux}}$  afin d'éviter une éventuelle fusion des cristaux lorsque la température de la suspension augmente en les dispersant dans cette huile. Pour la conduite de cette étape, une pompe à vide (ABM, Allemagne) a été utilisée pour aspirer rapidement (en 5 sec) la solution sucrée résiduelle à travers un filtre plongé dès le début de l'essai dans la partie basse de la cuve de l'échangeur c'est-à-dire dans la solution. Ce filtre de forme cylindrique a une faible porosité (pores de diamètre  $10\ \mu\text{m}$ ). Hartel (2001) a mentionné que la taille des cristaux qui apparaissent dans l'ECSR est de  $20\text{-}50\ \mu\text{m}$ , d'où le choix de ces filtres de porosité inférieure.

Ensuite, une quantité déterminée de cristaux filtrés est transportée à l'aide de spatules ou de cuillères graduées refroidies vers le béccher refroidi afin d'être dispersés. La durée de cette étape a été aussi courte que possible : elle est estimée à 3sec.

Pour bien disperser les cristaux dans l'huile de silicone, et vue la nature hydrophobe de l'huile de silicone, il était nécessaire de fournir une certaine énergie afin d'aboutir à des particules bien individualisées tout en s'assurant que la température de la suspension reste suffisamment basse ( $T \sim -8^{\circ}\text{C}$  à la fin de la dispersion). Ainsi, nous avons procédé au début à une dispersion manuelle en pressant simplement la glace avec une spatule contre la paroi du bécher contenant l'huile dispersante. Ensuite, deux systèmes de dispersion ont été utilisés. Le premier est un agitateur à grande vitesse de type Ultra Turax (IKA labortechnik T-25) dont la vitesse de rotation a été fixée à la valeur de 8000 tours/min. Avec ce système, les meilleures dispersions ont été obtenues avec 0,5ml et 1,25 ml dans 40 ml de l'huile de silicone. Le second système est un sonificateur (BIOBLOCK SCIENTIFIC) qui produit une puissance ultra-sonique fixée à 30 Watt. Avec ce système, les meilleures dispersions ont été obtenues avec 0,5 ml de glace dans 10 ml d'huile de silicone.

Suite à leur dispersion, les cristaux de glace en suspension dans l'huile de silicone sont introduits - à l'aide d'une pipette refroidie au préalable - dans la cellule de visualisation plongée dans un bain thermostaté contenant du Mono Propylène Glycol (MPG) à  $-10^{\circ}\text{C}$ . La cellule de visualisation est illustrée ci-dessous (Figure II-14). Elle est complètement immergée par le MPG transparent afin d'éviter la condensation sur sa face supérieure.



**Figure II-14. Cellule de visualisation utilisée dans la première méthode**

Cette cellule est composée de deux plaques de plexiglas (105 x 30 mm) de 4 mm d'épaisseur chacune. Ces deux plaques sont séparées par un espace d'épaisseur 1mm. L'échantillon de cristaux dispersés dans l'huile de silicone est introduit dans cet espace. Cette cellule a été équipée d'un thermocouple et d'un quadrillage (100 carreaux de  $1\text{mm}^2$  chacun) sur la plaque inférieure afin de se repérer plus facilement sur la cellule.

## □ Méthode 2. Echantillonnage + Dispersion

La deuxième méthode a été mise au point afin de trouver une technique plus simple à mettre en œuvre que la technique précédente et autant, voire plus efficace pour disperser les cristaux avant la visualisation. Nous avons de plus cherché à l'aide de cette technique à limiter le nombre d'étapes intermédiaires (et les fluctuations de température qui s'en suivent) entre la fabrication du sorbet et sa visualisation dans un milieu froid dispersé. Pour cela, nous nous sommes affranchis de l'étape de filtration et des étapes de dispersion par ultraturax ou ultra-sons. De plus, nous avons pensé que cette méthode nous aiderait à apprécier si la première méthode modifiait la forme et la taille des cristaux.

Pour cette méthode, nous avons conçu et réalisé une cellule que nous avons appelée 'cellule à écrasement'; analogue au système lame-lamelle du microscope (Figure II-15

Figure II-15). Il s'agit de deux cuves rectangulaires en plexiglas équipées chacune d'un thermocouple (T<sub>1</sub> et T<sub>2</sub> sur la figure) afin de contrôler la température. La cuve supérieure (de dimensions intérieures égales à 63x30x45mm) est remplie de MPG (monopropylène glycol) maintenu à -15°C préalablement dans le congélateur. La cuve inférieure (de dimensions 90x50x40mm) contient une petite quantité d'huile de silicone stabilisée avec le bain thermostaté à des températures inférieures à -10°C.

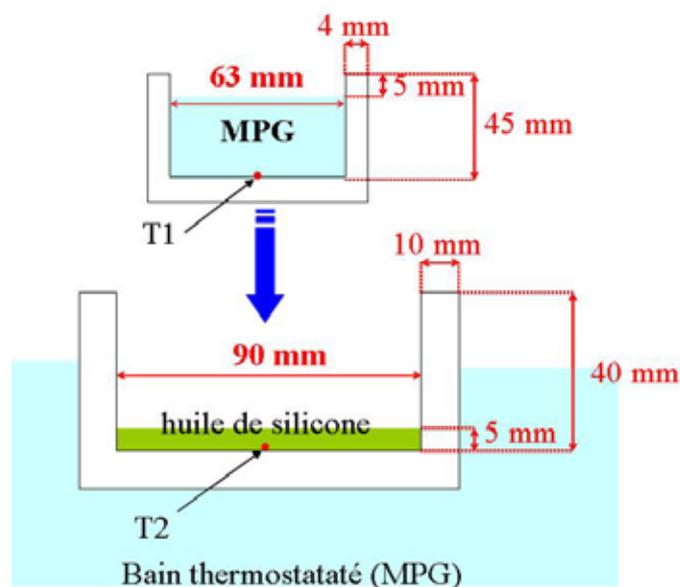


Figure II-15. Cellule à écrasement de cristaux de glace (T<sub>1</sub> et T<sub>2</sub> thermocouples)

Dans cette seconde méthode schématisée ci-dessous (Figure II-16), les cristaux de glace sont prélevés directement de la cuve de l'échangeur – sans filtration - avec une spatule refroidie. Ils sont ensuite introduits dans l'huile de silicone contenue dans la cuve inférieure de la cellule de visualisation, et enfin ils sont dispersés grâce à l'application de la cuve supérieure sur celle inférieure.

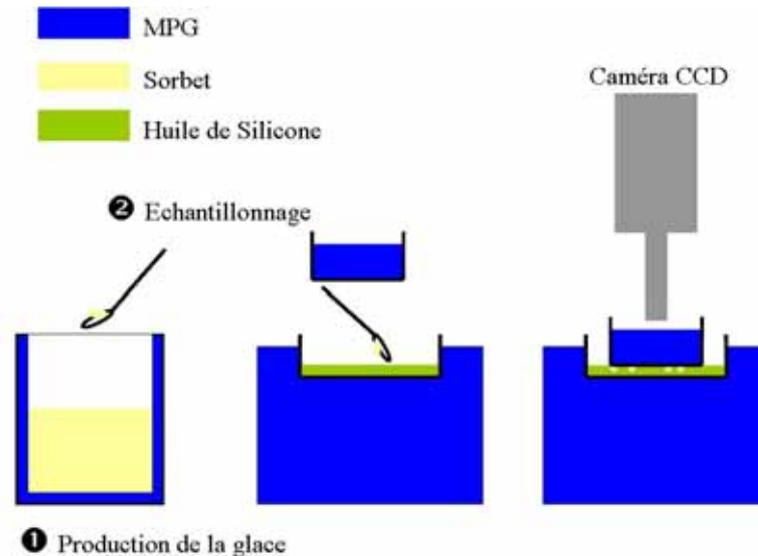
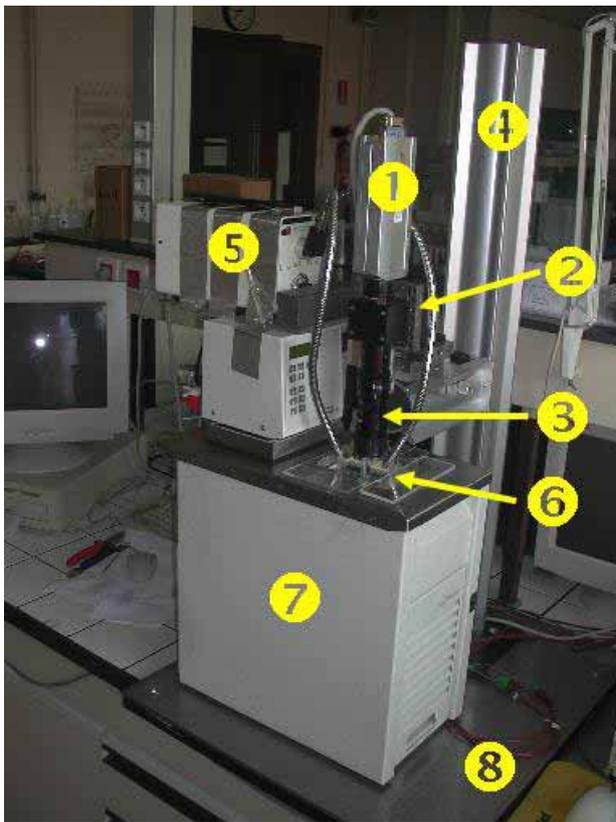


Figure II-16. Protocole expérimental de la méthode 2 de photomicroscopie

### II.5.2 Système optique

Le système de visualisation illustré ci-dessous (Figure II-17), est composé d'une caméra CCD 1/2 " (Kappa DXP 1154) et d'un zoom (Navitar TenX) permettant de visualiser des particules de l'ordre de quelques microns. Ce système est également équipé d'une source émettant une lumière froide (LUMINA, 150W) grâce à une fibre souple pour éclairer la cellule de visualisation.

La caméra est fixée sur un système de déplacement micrométrique constitué de 3 platines en translation de précision, à double chemin de billes suivant les 3 axes (X, Y, Z). Chaque platine est munie de butée micrométrique de course 25 mm, graduée en 10  $\mu\text{m}$  et de sensibilité de 1  $\mu\text{m}$ . Ce système permet de se déplacer dans la cellule dans les trois directions avec une précision de l'ordre de quelques  $\mu\text{m}$ .



- ❶ Caméra Kappa DXP 1154
- ❷ Platinettes de déplacement micrométrique
- ❸ Zoom Navitar TenX
- ❹ Support du système optique
- ❺ Source de lumière froide (LUMINA)
- ❻ Cellule de visualisation
- ❼ Bain de refroidissement
- ❽ Bâti anti-vibrations

Figure II-17. Système optique utilisé pour étudier la taille des cristaux dans l'ECSR

## II.6 DESCRIPTION DES METHODES DE MESURE : ETUDE DE LA TAILLE DES CRISTAUX PAR LA SONDE FBRM

La sonde FBRM est une technique en ligne qui permet de donner une évolution des tailles des cristaux, notamment à des concentrations élevées. Il faut noter que cette sonde permet de mesurer des tailles de cordes, et non pas les diamètres des particules (voir § I.5.5).

Dans notre étude, nous avons utilisé cette sonde afin de suivre l'évolution du nombre et des tailles des cristaux lors de la cristallisation dans l'ECSR. Nous cherchons notamment à caractériser les mécanismes de nucléation et de croissance des cristaux en faisant varier les paramètres du procédé. On s'attend par l'emploi de cette technique à mieux comprendre les effets de ces paramètres sur la cinétique et les facteurs limitants de la cristallisation.

### II.6.1 Dispositif expérimental

Le matériel FBRM utilisé dans notre étude est schématisé sur la Figure II-18. Il consiste essentiellement en une sonde S400 (diamètre = 16 mm) qui est plongée dans la cuve de l'ECSR afin de suivre l'évolution des tailles des cristaux lors de la transformation des différents sorbets étudiés. Le principe de la sonde a été exposé dans le chapitre I (§ I.5.5). La sonde S400 est connectée à l'unité de mesure – qui contient toute l'électronique de l'appareil – via le module de contrôle.

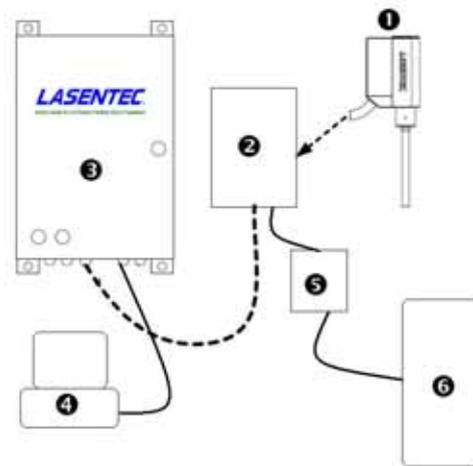


Figure II-18. Schéma du matériel FBRM : ① Sonde S400, ② Module du contrôle, ③ Unité de mesure ④ Ordinateur ⑤ régulateur de pression d'azote ⑥ Bouteille d'azote.

La sonde est également équipée d'un système de purge (⑤ sur la Figure II-18) pour éviter la condensation sur la fenêtre en saphir à des températures inférieures à 5°C. Le système de purge permet de régler le débit et la pression du gaz injecté dans la sonde. La purge a été effectuée avec de l'azote gazeux circulant dans la sonde sous une pression de 1 bar et avec un débit de 5 l/min.

Durant les mesures avec la sonde FBRM, on relève en continu également l'évolution de la température du sorbet pendant la congélation. La sonde S400 et une sonde Pt100 sont plongées dans la cuve du simulateur à une profondeur de 35 mm comme le montre la figure suivante (Figure II-19).

La sonde S400 est légèrement inclinée afin de faciliter le renouvellement de la couche des cristaux de glace qui passent en face de la sonde et dont les cordes sont comptées et mesurées par le système FBRM. Elle occupe le centre de la cuve de l'ECSR et elle est distante de 2-3 mm de la

sonde Pt100. Ces deux capteurs de mesure sont fixés sur un support fixe de façon à conserver la même inclinaison et la même position de la sonde S400 par rapport à la Pt100 et à la cuve.

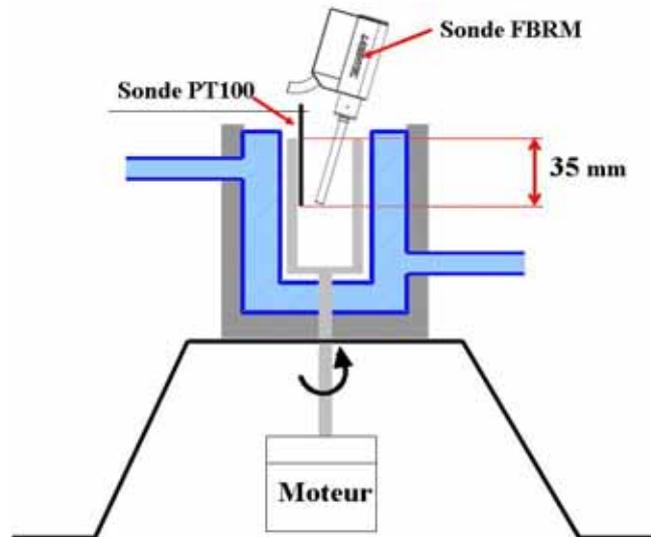


Figure II-19. Disposition des sondes Pt100 et FBRM dans la cuve du simulateur.

### II.6.2 Variables mesurées et calculées

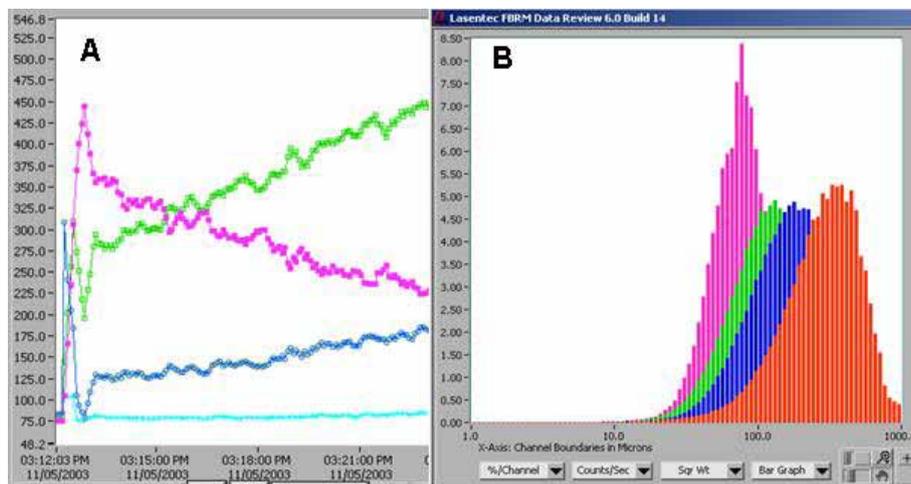
Les mesures brutes de la sonde FBRM correspondent aux longueurs de la corde des particules interceptées par le faisceau laser focalisé tournant. La sonde FBRM mesure des dizaines de milliers de longueurs de corde par seconde. Ces mesures sont comptées et classés dans des intervalles de taille et présentées comme des histogrammes de distribution des longueurs de cordes.

Le logiciel d'acquisition des mesures nous permet de choisir l'intervalle des tailles des cristaux à mesurer et un certain nombre de paramètres peuvent être déduits de la mesure brute et affichés directement. Dans cette étude, une gamme de tailles entre 1 et 1000  $\mu\text{m}$  a été sélectionnée. Nous avons choisi cette large étendue afin de couvrir toutes les tailles des cordes qui pourraient être détectées dans la cuve de l'ECSR. Le nombre de cordes est comptabilisé sur 90 classes logarithmiques de taille de cordes.

La mesure de la sonde permet d'obtenir le nombre de cordes,  $n_i$ , pour chacune des classes  $i$  de taille moyenne  $c_i$  préalablement définie. Le logiciel d'acquisition calcule et affiche les différents paramètres sélectionnés :

- le nombre de comptes par seconde dans chaque classe :  $n_i$
- le nombre total de comptes par seconde :  $\sum_{i=1}^{90} n_i$
- la taille moyenne (simple) des cordes :  $\sum_{i=1}^{90} n_i c_i / \sum_{i=1}^{90} n_i$ , où  $c_i$  est le centre ou la taille moyenne d'une classe.
- la taille moyenne pondérée des tailles des cordes :  $\sum_{i=1}^{90} n_i c_i^3 / \sum_{i=1}^{90} n_i c_i^2$ . Cette moyenne est similaire au diamètre de Sauter, mais elle est calculée à partir des mesures des cordes et non pas des mesures de diamètre (le diamètre de Sauter est égal à celui d'une sphère ayant un rapport surface/volume équivalent à celui de toutes les particules). Elle représente le rapport entre les effets d'inertie (volume) et de surface et elle donne donc plus d'importance aux cristaux de taille élevée.

Ces données peuvent être affichées de deux façons : soit comme une évolution en fonction du temps, soit comme la distribution correspondant à un temps donné. A titre indicatif, on illustre sur la figure suivante (Figure II-20) deux exemples indépendants de l'affichage des données FBRM.



**Figure II-20. Exemple d'affichage des mesures par la sonde FBRM : (A) Evolution du nombre des comptes par seconde pour différentes classes de taille en fonction du temps (B) Distribution de taille à un temps donné.**

Ces données sont ensuite transférées par l'intermédiaire du logiciel FBRM Data Review sur Excel afin de les traiter.

## II.7 PROTOCOLE EXPERIMENTAL DE LA CONGELATION

En plus du travail important qui a été mené pour mettre point et/ou adapter les outils de mesure cités ci-dessus, des essais préliminaires de congélation ont été effectués afin de déterminer les différentes étapes de cette opération. Ces essais ont été effectués dans les conditions de référence, à savoir : une solution de sucre à 30%, la consigne du bain de refroidissement à  $-20^{\circ}\text{C}$  et la vitesse de rotation des lames racleuses à 300 tr/min.

Suite à ces essais, nous avons vu qu'il serait judicieux de stabiliser la température de la solution dans la cuve pendant une certaine période avant la congélation. En effet, lorsqu'on démarre la congélation à la température ambiante du laboratoire, l'évolution de la température – ou encore celle des mesures FBRM ou des couples – n'est pas forcément reproductible en imposant les conditions de référence.

De plus et lorsqu'on démarre la congélation, la température de la solution diminue progressivement, jusqu'à atteindre des températures inférieures à la température de congélation commençante ( $T_c = -2,7^{\circ}\text{C}$ ) sans qu'il y ait apparition des cristaux de glace (l'allure décrite dans la Figure I-5 du chapitre I). A ce niveau de température, on se trouve dans la zone de surfusion. Ensuite, la température augmente jusqu'à atteindre un pic très proche de la température de congélation commençante ( $T_c$ ). Ce phénomène correspond à la résorption de la surfusion : la nucléation se produit et les premiers cristaux apparaissent. L'augmentation de température correspond au dégagement de la chaleur latente qui accompagne l'apparition de la phase solide de la glace. Enfin, progressivement la température diminue et la concentration de glace augmente dans le sorbet. La durée de la surfusion et la température avant résorption de la surfusion ne sont pas reproductibles. Pour éviter les effets de ces phénomènes sur l'évolution (thermique et rhéologique) du sorbet durant la congélation et pour mieux assurer la reproductibilité de nos essais, nous avons introduit une nouvelle étape dans notre protocole : lorsque la température de la solution atteint une valeur bien déterminée au dessous de la température de congélation commençante, on ensemence une quantité donnée de cristaux de glace et on provoque ainsi la résorption de la surfusion. On peut noter qu'en condition industrielle (ECSR en continu), la diffusion axiale assure un apport de cristaux vers le fluide entrant à congeler ce qui limite également la surfusion.

Le protocole final est ainsi composé des étapes suivantes :

La solution à étudier est préparée et introduite dans la cuve de l'ECSR (100 ml). Les capteurs de mesure (la sonde Pt100 et le mobile du rhéomètre ou la sonde FBRM) sont ensuite plongés dans cette cuve en s'assurant de leur position fixe et répétable. Puis, la solution est refroidie en suivant trois étapes. L'évolution typique des températures du produit (solution puis sorbet), de la paroi, de l'entrée et de la sortie du fluide frigoporteur dans la double enveloppe de l'ECSR durant ces trois étapes est illustrée sur la Figure II-21.

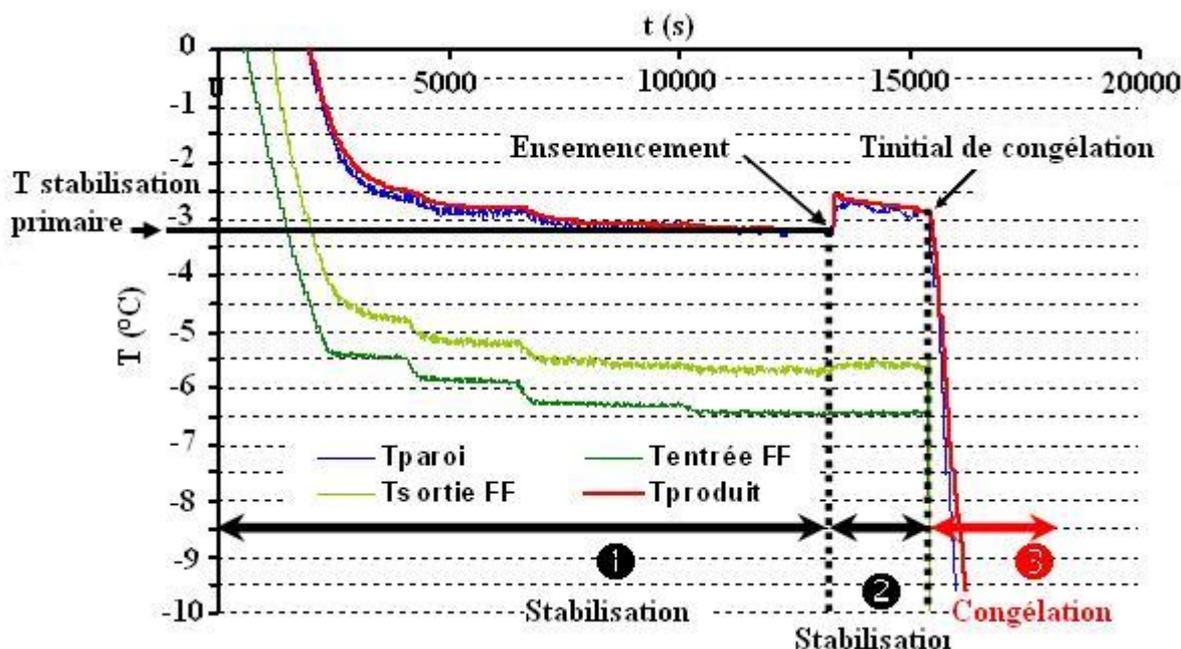


Figure II-21. Profils des températures à l'entrée et la sortie du fluide frigoporteur (FF), sur la paroi et dans la solution pendant un essai de congélation.

D'abord, nous stabilisons la température de la solution sucrée dans l'ECSR à une température inférieure à celle de congélation commençante que nous appelons température de stabilisation primaire, pendant 30 minutes. Cette température est fonction de la solution étudiée (voir Tableau II.2). Ensuite, nous effectuons l'ensemencement d'une quantité contrôlée de glace. Le phénomène de résorption de la surfusion est ainsi provoqué : il y a apparition des premiers cristaux de glace avec une légère augmentation de température. Après cet ensemencement, le refroidissement de la solution continue jusqu'à atteindre une température fixée que nous appelons température initiale de congélation et qui est également fonction de la solution à congeler (voir Tableau II.2).

Pendant ces deux étapes, le refroidissement est effectué par la circulation du fluide frigoporteur pompé grâce au premier bain (B1 sur Figure II-3) réglé à une température voisine de  $-10^{\circ}\text{C}$ . La vitesse du racleur lors de la stabilisation est fixée à 300 tr/min. Enfin, nous démarrons la congélation ou la cristallisation proprement dite. Cette étape est assurée par le deuxième bain (B2 sur Figure II-3) réglé à une température de consigne fixée et qui constitue un des paramètres expérimentaux étudiés

Comme nous l'avons mentionné, la température de stabilisation primaire et la température initiale de congélation ( $T_{ic}$ ) dépendent de la solution étudiée. La température initiale de congélation ( $T_{ic}$ ) a été déterminée de sorte que la fraction massique de glace soit d'environ 3,5%, en se basant sur la courbe du liquidus. La température de stabilisation primaire est inférieure à  $T_{ic}$  de  $0,3^{\circ}\text{C}$ . Ces températures sont données dans le tableau suivant (Tableau II.2).

**Tableau II.2. Températures ( $^{\circ}\text{C}$ ) de stabilisation primaire et de début de congélation des différentes solutions.**

	T de la stabilisation primaire	T initial de congélation ( $T_{ic}$ )
Solution sucre (15%)	$-1,37 \pm 0,1$	$-1,07 \pm 0,05$
<b>Solution sucre (30%)*</b>	<b><math>-3,15 \pm 0,1</math></b>	<b><math>-2,85 \pm 0,05</math></b>
Solution sucre (45%)	$-6,67 \pm 0,05$	$-6,37 \pm 0,05$
Solution sucre (29,8%) et xanthane (0,2%)	$-3,15 \pm 0,1$	$-2,85 \pm 0,05$
Solution sucre (29,6%) et xanthane (0,4%)	$-3,15 \pm 0,1$	$-2,85 \pm 0,05$
Mix commercial de sorbet	$-3,57 \pm 0,1$	$-3,27 \pm 0,05$
Mix commercial de crème glacée	$-2,87 \pm 0,1$	$-2,57 \pm 0,05$

\* **Solution de référence.**

## II.8 PARAMETRES ETUDIÉS

L'étude de la congélation a pour objectif de caractériser les effets de différents paramètres du procédé et de quelques aspects de la formulation sur la cinétique de la cristallisation des solutions sucrées dans le simulateur expérimental de l'ECSR. L'ensemble de ces essais est résumé dans le Tableau II.3. Un cas de référence a été fixé pour l'étude de ces différents paramètres. Il s'agit de l'étude d'une solution à 30% de sucre refroidie par un bain à  $-20^{\circ}\text{C}$  et soumis à une vitesse du racleur de 300 tr/min.

Concernant l'effet du procédé, deux paramètres sont étudiés : un paramètre caractérisant la vitesse de refroidissement et donc les transferts thermiques dans le sorbet à savoir la température du bain de refroidissement, et un paramètre permettant de caractériser le cisaillement dans l'échangeur à savoir la vitesse du racleur.

Pour l'étude de l'effet du refroidissement, la consigne du bain de refroidissement a été fixée à trois valeurs différentes :  $-10^{\circ}\text{C}$ ,  $-20^{\circ}\text{C}$  et  $-30^{\circ}\text{C}$ . Dans ces cas, la solution étudiée pour ces différentes températures contient 30% de sucre et la vitesse du racleur est fixée à 300 tr/min. L'étude de l'effet de la vitesse du racleur consiste à faire varier cette vitesse entre 25 et 400 tr/min, pendant la congélation d'une solution à 30% de sucre et pour une température du bain de  $-20^{\circ}\text{C}$ .

D'autre part et afin de comprendre quelques aspects de formulation, l'effet du pourcentage de sucre dans la solution à congeler est plus particulièrement étudié. Ainsi, trois concentrations massiques sont employées : 15, 30 et 45%. De plus, l'effet d'un épaississant (xanthane) sur la cristallisation est étudié. Ainsi, le xanthane est ajouté à des solutions de 30% sucre à deux concentrations massiques: 0,2 et 0,4%. Le comportement de ces différentes solutions lors de la congélation est comparé à celui de deux mix commerciaux. Le premier est un mix de sorbet et le second celui d'une crème glacée. La vitesse du racleur pour ces essais est fixée à 300 tr/min et la température du bain est de  $-20^{\circ}\text{C}$ .

**Tableau II.3 . Les conditions expérimentales dans le simulateur lors de la congélation.**

Effet étudié	$T_b$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$N_{\text{rac}}$ (tr/min)	Solutions
Température du bain ( $T_b$ )	-10 -20 -30	300	Solution sucrée (30%)
Vitesse du racleur ( $N_{\text{rac}}$ )	-20	25 50 100 300 400	Solution sucrée (30%)
Formulation	-20	300	Solution sucrée (15%) Solution sucrée (30%) Solution sucrée (45%) Solution sucre (30%) + Xanthane (0,2%) Solution sucre (30%) + Xanthane (0,4%) Mix Sorbet (Fraise) Mix Crème glacée (Vanille)

# Résultats : Etude Rhéologique



## Chapitre III – RESULTATS : ETUDE RHEOLOGIQUE

---

Ce chapitre présente les résultats des mesures rhéologiques réalisés à l'aide du rhéomètre muni d'un mobile en forme d'hélice. L'objectif de ces essais est d'étudier les effets de quatre paramètres sur l'évolution rhéologique des sorbets de solutions sucrées dans le simulateur expérimental d'échangeur à surface raclée:

- la température du bain de refroidissement ( $T_b$ ).
- la vitesse de raclage.
- le pourcentage de sucre dans la solution initiale.
- la formulation par l'incorporation d'un stabilisant (xanthane) ou par l'utilisation des mix commerciaux.

Nous considérerons d'abord un cas de référence :  $N_{rac}=300$  tr/min ( $N_{mob} = -100$  tr/min,  $N_{rel} = 400$  tr/min) pour une solution de 30% de sucre et à  $T_b = -20^\circ\text{C}$ . Nous confronterons dans ce cas les valeurs de viscosité obtenues par l'analogie de Couette à partir des mesures du couple à celles obtenues par les modèles de littérature. Nous examinerons ensuite la possibilité d'établir des rhéogrammes avec notre système de rhéomètre-racléur. Enfin, nous examinerons les effets de chaque paramètre sur la rhéologie du sorbet en cours de congélation.

### **III.1 ETUDE DU CAS DE REFERENCE**

#### **III.1.1 Evolution attendue**

Durant la congélation de la solution sucrée, il y a augmentation de la concentration en sucre dans la solution résiduelle et de la fraction de glace dans le sorbet. En effet, au fur et à mesure que le sorbet se concentre en glace, la solution résiduelle se concentre en sucre. Ces deux paramètres peuvent eux-mêmes être exprimés en fonction de la fraction de glace en supposant l'équilibre thermodynamique ( $X_{mg,eq}$ )\*. La relation de Génotelle (Equation I-29) donne l'évolution de la

---

\* La relation proposée par Bubnick (1995) a été utilisée pour la courbe du liquidus (voir Annexe1).

viscosité de la solution résiduelle en fonction de sa concentration en sucre (Figure III-1). D'autre part, l'augmentation de la fraction de glace dans le sorbet accroît la viscosité relative (le rapport entre la viscosité du sorbet et celle de la solution résiduelle) (Figure III-2), conformément à l'équation de Thomas (Equation I-27). Pour le cas de référence, nous nous intéressons aux courbes relatives à une concentration initiale de 30% de sucre.

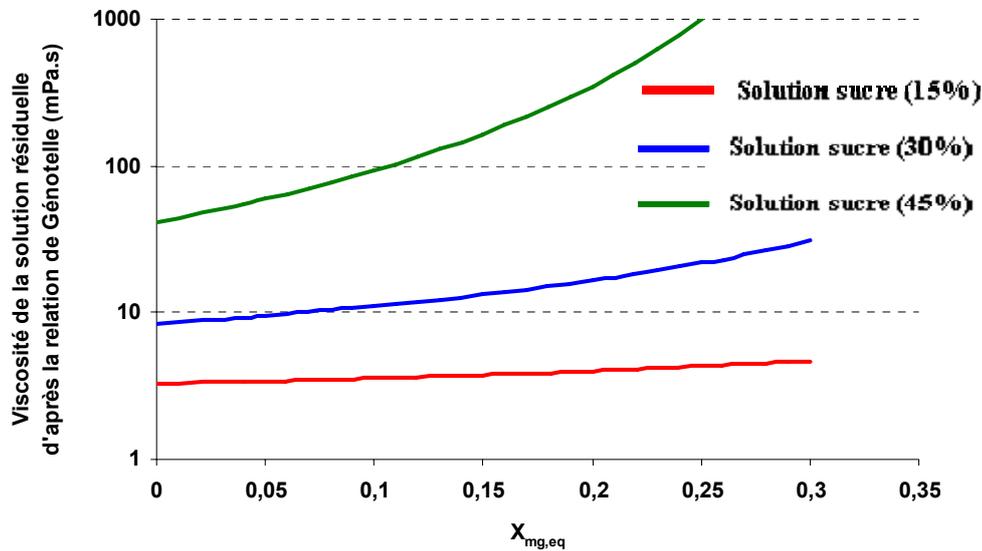


Figure III-1. Evolution prédite par la relation de Génotelle (Equation I-29) de la viscosité de la solution résiduelle en fonction de la fraction massique de glace à l'équilibre pour différentes concentrations initiales en sucre.

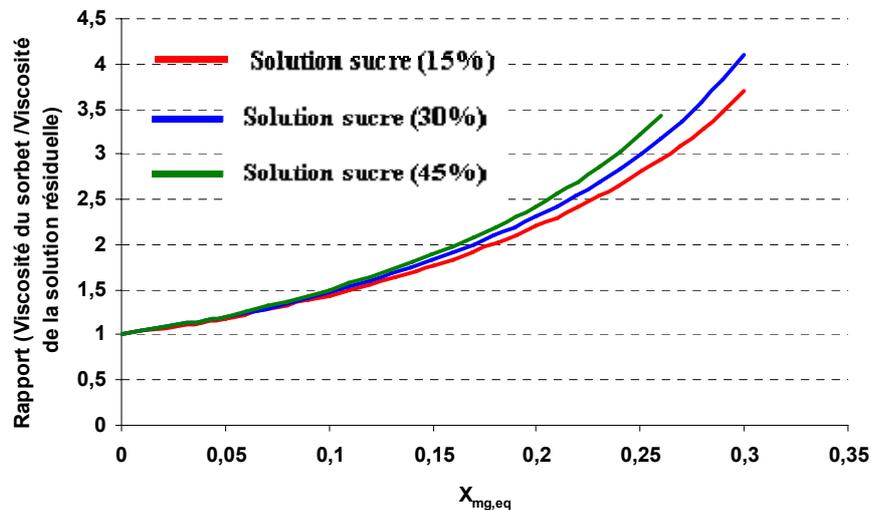


Figure III-2. Evolution prédite par la relation de Thomas (Equation I-27) de la viscosité relative du sorbet par rapport à la solution résiduelle en fonction de la fraction massique de glace à l'équilibre pour différentes concentrations initiales en sucre.

Dans la figure ci-dessus (Figure III-2), la viscosité relative est présentée en fonction de la fraction massique et non pas de la fraction volumique de la glace, comme dans l'équation proposée à l'origine par Thomas, ce qui explique l'écart entre les viscosités relatives des solutions. L'influence combinée de l'augmentation de la viscosité de la solution résiduelle et de la fraction de

glace permet de prédire l'augmentation de la viscosité du sorbet au fur et à mesure qu'il se concentre en glace (Figure III-3).

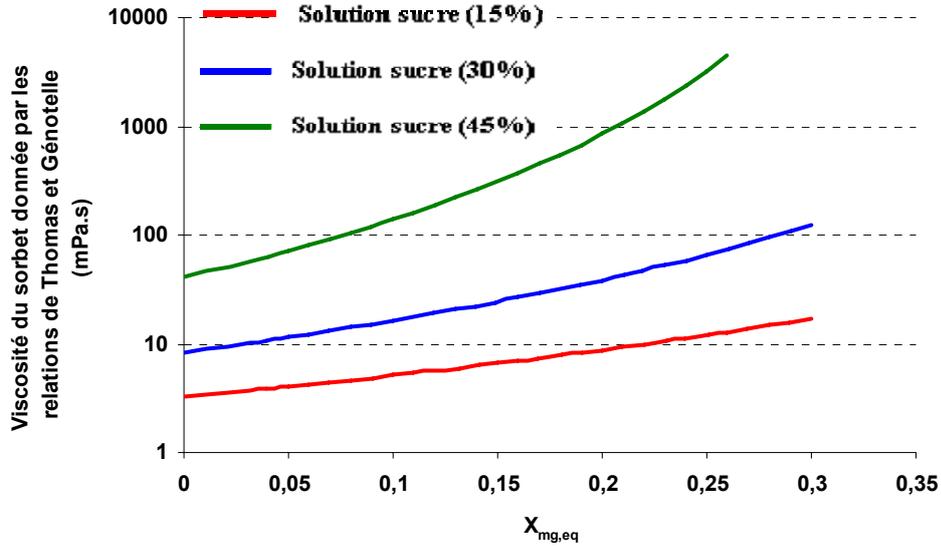


Figure III-3. Variation de la viscosité du sorbet en fonction de la fraction massique de glace calculée à l'équilibre pour différentes concentrations initiales en sucre.

### III.1.2 Evolution observée et interprétations

La solution étudiée contient 30% de sucre et la consigne du bain de refroidissement est fixée à une température de  $-20^{\circ}\text{C}$ . La vitesse relative est de 400 tr/min. Nous présentons sur la figure suivante l'évolution des mesures brutes du couple en fonction du temps.

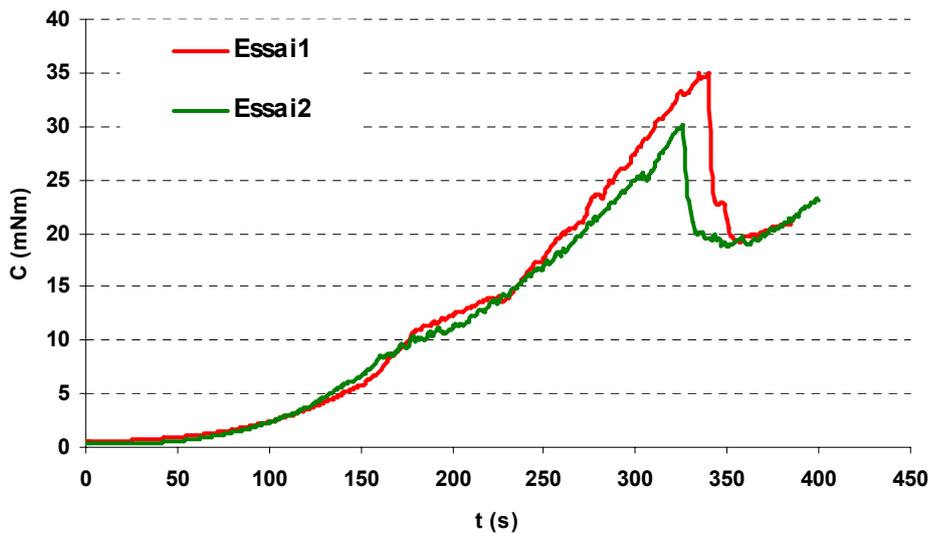


Figure III-4. Evolution du couple dans les conditions de référence (solution de 30% de sucre et à  $T_b = -20^{\circ}\text{C}$ ,  $N_{rac} = 300$  tr/min,  $N_{mob} = -100$  tr/min) en fonction du temps.

Les mesures du couple sont assez reproductibles malgré les légères oscillations qui apparaissent après 150 secondes. Nous remarquons de plus que le couple augmente jusqu'à un maximum puis chute après environ 300 secondes. Cette chute du couple résulte de la sortie brusque d'une quantité significative de sorbet à l'extérieur de la cuve, comme le montre la photo suivante.



Figure III-5. Montée de la glace à l'extérieur de la cuve dans un essai de référence.

Cette montée de la glace à l'extérieur de la cuve a été observée lorsque la concentration de glace devient élevée dans le sorbet (~30% de glace dans ce cas de référence).

Nous notons  $X_{mg,eq}$  la fraction massique de glace correspondant à l'équilibre thermodynamique à la température mesurée. Cette fraction a été calculée à partir du diagramme d'équilibre des phases pour le mélange eau/saccharose en considérant que la température du sorbet dans la cuve de l'ECSR est homogène et que l'équilibre thermodynamique est atteint (annexe1).

Pour comparer nos résultats expérimentaux : couple en fonction du temps et température du sorbet en fonction du temps avec les prédictions théoriques : viscosité en fonction de la fraction de glace (Figure III-3), nous avons estimé :

- la fraction de la glace déterminée à partir de la température mesurée.
- La viscosité à partir du couple mesuré.

La viscosité est estimée en considérant l'analogie de Couette. La contrainte de cisaillement au niveau du mobile peut être déterminée par :

$$\sigma_{r=R_{mob,eq}} = \frac{C}{2\pi R_{mob,eq}^2 H} \quad (\text{Equation III-1})$$

De manière analogue, la vitesse de cisaillement au niveau du mobile peut être définie par :

$$\dot{\gamma}_{r=R_{mob,eq}} = \frac{4.\pi.N_{rel}}{n \left( 1 - \left( \frac{R_{mob,eq}}{R_{cuve,eq}} \right)^{2/n} \right)} \quad (\text{Equation III-2})$$

$n$  étant l'indice d'écoulement qui caractérise le comportement rhéo-fluidifiant du sorbet. Cependant, si  $R_{cuve,eq} - R_{mob,eq} \ll R_{cuve,eq}$ , la vitesse de cisaillement est indépendante de  $n$  :

$$\dot{\gamma}_{r=R_{mob,eq}} \approx \frac{2.\pi.N_{rel}.R_{cuve,eq}}{(R_{cuve,eq} - R_{mob,eq})} \quad (\text{Equation III-3})$$

$R_{mob,eq}$  et  $R_{cuve,eq}$  étant respectivement le rayon du mobile équivalent et le rayon de la cuve équivalente en présence des lames racleuses (ces deux rayons ont été déterminés lors de l'étalonnage du rhéomètre racleur),  $H$  étant la hauteur du mobile,  $N_{rel}$  étant la vitesse relative du mobile par rapport aux lames racleuses :  $N = N_{rac} - N_{mob}$

D'autre part, le rapport entre la contrainte et la vitesse de cisaillement définit la viscosité apparente du sorbet, ainsi et par définition :

$$\sigma = \mu_{app} . \dot{\gamma} \quad (\text{Equation III-4})$$

Ainsi, en remplaçant dans cette équation  $\sigma$  et  $\dot{\gamma}$  respectivement par leurs expressions dans l'Equation III-1 et l'Equation III-2, nous obtenons la relation suivante :

$$\frac{C}{N_{rel}} = \frac{8.\pi^2.R_{mob,eq}^2 H}{n \left( 1 - \left( \frac{R_{mob,eq}}{R_{cuve,eq}} \right)^{2/n} \right)} . \mu_{app} \quad (\text{Equation III-5})$$

Nous aboutissons ainsi à une relation de proportionnalité entre  $\frac{C}{N_{rel}}$  et  $\mu_{app}$  où le coefficient de proportionnalité dépend de la géométrie de notre système ( $R_{mob,eq}$ ,  $R_{cuve,eq}$ ,  $H$ ) et de

l'indice d'écoulement du sorbet ( $n$ ). Cependant, comme  $(R_{cuve,eq} - R_{mob,eq}) = 0,82 \text{ mm}$  est petit devant  $R_{cuve,eq} = 12,51 \text{ mm}$ , ce coefficient dépend peu de  $n$  conformément à l'Equation III-3.

Les viscosités apparentes du sorbet ainsi déterminées sont comparées à celles données par les relations de Thomas (Equation I-27) et Génotelle (Equation I-29) et le modèle de Cerecero selon l'Equation I-32 (Figure III-6 et Figure III-7).

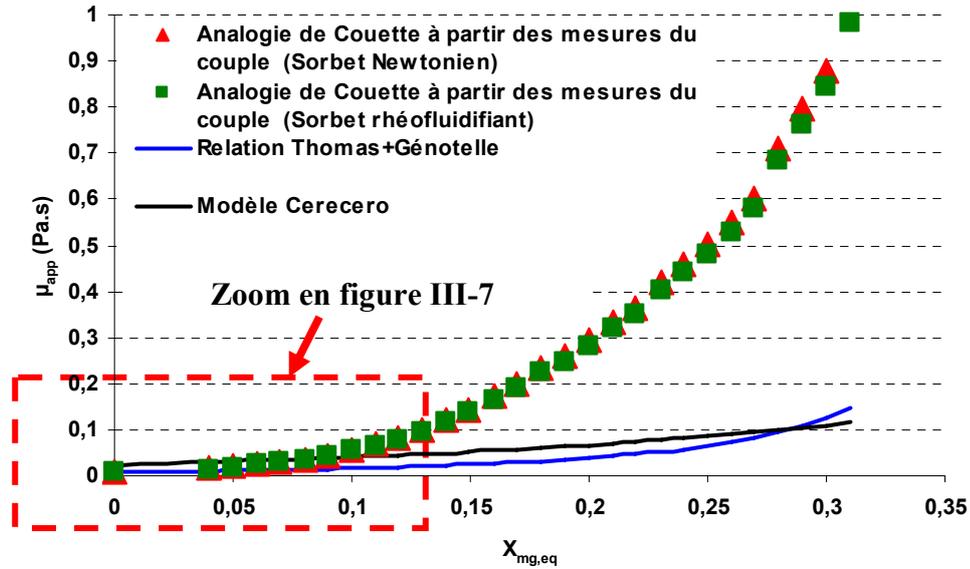


Figure III-6. Comparaison entre les viscosités apparentes déterminées par l'analogie de Couette à partir des mesures du couple et celles calculées avec les modèles de Thomas et de Cerecero (solution de 30% de sucre et à  $T_b = -20^\circ\text{C}$ ,  $N_{rac} = 300 \text{ tr/min}$ ,  $N_{mob} = -100 \text{ tr/min}$ ).

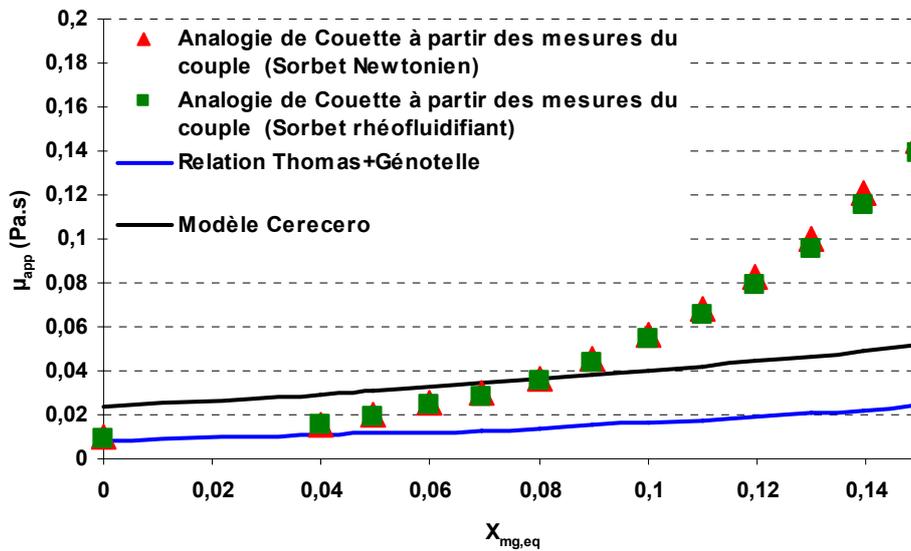


Figure III-7. Comparaison entre les viscosités apparentes déterminées par l'analogie de Couette à partir des mesures du couple (début de la congélation :  $X_{mg,eq} < 15\%$ ) et celles calculées avec les modèles de Thomas et de Cerecero (solution de 30% de sucre et à  $T_b = -20^\circ\text{C}$ ,  $N_{rac} = 300 \text{ tr/min}$ ,  $N_{mob} = -100 \text{ tr/min}$ ).

Dans l'analogie de Couette, nous avons supposé le cas d'un fluide Newtonien ( $n=1$ ) et celui d'un comportement rhéo-fluidifiant ( $n=0,62$  : la moyenne des valeurs définies par Cerecero (2003) pour des fractions de glace entre 4 et 18%). Les résultats diffèrent peu car l'entrefer ( $R_{cuve,eq} - R_{mob,eq}$ ) est faible devant le rayon équivalent extérieur. Pour déterminer la viscosité apparente à partir du modèle de Cerecero, nous avons calculé la vitesse de cisaillement au niveau du mobile avec l'équation I.2.

Les viscosités apparentes mesurées et calculées ont le même ordre de grandeur jusqu'à environ 10% de glace (Figure III-7). Ensuite, les viscosités déterminées par l'analogie de Couette d'après les mesures de couple sont très supérieures à celles données par les modèles. On observe un rapport de 10 lorsque la fraction de glace atteint 30%.

Observons d'abord ce qui se passe au début de la congélation (Figure III-7), par exemple à  $X_{mg,eq} = 5\%$ . Théoriquement, l'influence de la concentration en sucre de la solution résiduelle peut être déterminée par le rapport ( $\mu_{sol,rés} / \mu_0$ ), où  $\mu_0$  est la viscosité de la solution à la température de congélation commençante ( $X_{mg,eq} = 0$ ). Ce rapport est d'environ 1,2 à  $X_{mg,eq} = 5\%$ . L'effet de la présence de la glace peut être évalué par la viscosité relative ( $\mu_{sorbet} / \mu_{sol,rés}$ ) qui est de 1,13 à cette concentration en glace (Figure III-2). Ainsi, à  $X_{mg,eq} = 5\%$ , le sorbet devrait être plus visqueux que la solution initiale sans cristaux de glace de  $1,2 \times 1,13 = \mathbf{1,35 \text{ fois}}$ . A  $X_{mg,eq} = 5\%$ , la viscosité calculée à partir des mesures de couple par l'analogie de Couette, quoique supérieure à celle obtenue théoriquement par Génotelle et Thomas, peut être considérée de même ordre de grandeur. A cette faible concentration en glace, l'écart expérimental/théorique pourrait être attribué à des incertitudes sur la détermination des rayons équivalents et dans l'approximation même que constitue l'analogie de Couette pour notre géométrie.

Observons maintenant ce qui se passe pour des fractions de glace plus importantes. Théoriquement à  $X_{mg,eq} = 12\%$ , respectivement 30%, l'augmentation relative de la viscosité de la solution résiduelle vaut  $\mu_{sol,rés} / \mu_0 = 1,4$ , respectivement 3,65 ; la viscosité relative vaut  $\mu_{sorbet} / \mu_{sol,rés} = 1,6$ , respectivement 4,1. On s'attend donc théoriquement à ce que la viscosité apparente augmente d'un facteur **2,25** respectivement **15** par rapport à la viscosité de la solution initiale. Or on observe que la viscosité calculée à partir de la mesure de couple augmente environ d'un facteur **10** respectivement **100**. Pour expliquer cet écart expérimental/théorique qui augmente considérablement avec la fraction de glace, nous discutons de cinq hypothèses possibles.

La première hypothèse concerne les limites des relations théoriques utilisées. En effet, la loi de Génotelle n'est applicable qu'à des températures positives (Cerecero, 2003), alors que nous opérons à des températures inférieures à  $-2,8^{\circ}\text{C}$  et allant jusqu'à  $-6^{\circ}\text{C}$ . De plus, la relation de Thomas est valable jusqu'à 6% de glace. Enfin, le modèle de Cerecero a été validé à des concentrations de glace inférieures à 18%.

La deuxième hypothèse est que ce décalage est dû à un écart à l'équilibre thermodynamique, c'est-à-dire que la fraction de glace se trouvant réellement dans le sorbet est inférieure à celle calculée à partir de la température mesurée en supposant l'équilibre. Mais on devrait avoir dans ce cas des viscosités inférieures à celles calculées à l'équilibre ; la viscosité obtenue par la mesure de couple devrait donc être inférieure à celle calculée théoriquement à l'équilibre, ce qui n'est pas le cas. Cette hypothèse est donc à réfuter.

La troisième hypothèse est que ce décalage est dû à une hétérogénéité de température dans l'échangeur qui fait que la fraction de glace se trouvant réellement dans le sorbet est supérieure à celle estimée. Rappelons que  $X_{\text{mg,eq}}$  est estimée à partir de la mesure de la température avec la sonde Pt100 placée à mi-hauteur de la cuve de l'ECSR. Or, nous avons remarqué avec un mobile cylindrique que la température dans la cuve n'est pas homogène et qu'au fond, là où arrive le fluide frigoporteur, elle est plus basse qu'à la surface (Annexe3). Malgré l'utilisation d'un mobile en forme d'hélice, la température est sans doute toujours plus basse près du fond de la cuve. Il se peut donc que l'on produise plus de glace que ce qui est estimé.

La quatrième hypothèse est que le décalage est dû à une hétérogénéité de fraction de glace. Nous avons en effet observé un effet de décantation de la glace vers le haut illustré dans la Figure III-5. Cette montée engendre en haut de la cuve une fraction de glace plus importante que la fraction moyenne. Le couple qui s'exerce sur l'hélice est la résultante de celui exercé sur sa partie haute et du couple exercé sur sa partie basse. Comme l'effet de  $X_{\text{mg}}$  sur la viscosité apparente du système n'est pas linéaire (fonction concave), le couple exercé sur la partie haute est beaucoup plus important alors que celui exercé sur la partie basse serait seulement un peu plus faible que celui que l'on aurait à une fraction moyenne de glace dans des conditions homogènes.

La dernière hypothèse est qu'à cause de la géométrie du mobile, l'écoulement change en fonction de la concentration en glace. En effet, au début de la congélation ( $X_{\text{mg}}$  faible et donc  $\mu_{\text{app}}$

faible), l'écoulement est a priori non rampant avec des composantes radiales et axiales. Au fur et à mesure que  $X_{mg}$  augmente et par conséquent la viscosité du système augmente, l'écoulement tangentiel pourrait dominer les composantes radiales et axiales. Dans ce cas, l'analogie de Couette ne s'applique pas sur toute l'étendue de  $X_{mg}$  et de  $\mu_{app}$  à cause de la géométrie particulière du mobile.

### **III.2 ESSAI D'ETABLISSEMENT DE RHEOGRAMMES A VITESSE DE RACLAGE FIXEE**

En plus des études à vitesse relative fixe, c'est-à-dire à vitesse de cisaillement constante, nous avons examiné la possibilité d'établir des rhéogrammes. Pour cela, nous avons fait varier la vitesse de l'hélice du viscosimètre tout en gardant une vitesse constante des lames racleuses ( $N_{rac}$ ). Pour  $N_{rac} = 300$  tr/min (cas de référence), à vitesses relatives élevées, la solution qui congèle déborde sur les côtés ce qui fausse les mesures. Nous avons donc réduit  $N_{rac}$  à 200 tr/min. Les autres conditions sont celles du cas de référence : solution de concentration initiale en sucre de 30% avec un bain dont la température est  $T_b = -20^\circ\text{C}$ .

#### **III.2.1 Influence attendue de l'augmentation de la vitesse de cisaillement sur le comportement rhéologique du sorbet**

En augmentant la vitesse relative du système hélice-lames racleuses, on augmente la vitesse de cisaillement dans le sorbet. Cerecero (2003) a observé que la solution de sucre à 30% de sucre a un comportement Newtonien jusqu'à 6% de glace. Au-delà de 6% de glace, le sorbet a plutôt un comportement rhéofluidifiant. Dans le cas des coulis de glace, Ayel et *al.* (2003) mentionnent aussi un comportement rhéofluidifiant de ces sorbets au-delà de 10% de glace. Nous nous attendons donc à ce que la viscosité apparente soit indépendante de la vitesse relative à faible fraction de glace, puis à ce qu'elle diminue en augmentant la vitesse relative.

### III.2.2 Influence observée et interprétations

Les évolutions de  $C/N_{rel}^*$  en fonction de la fraction massique de glace à différentes vitesses du mobile sont présentées sur le diagramme suivant.

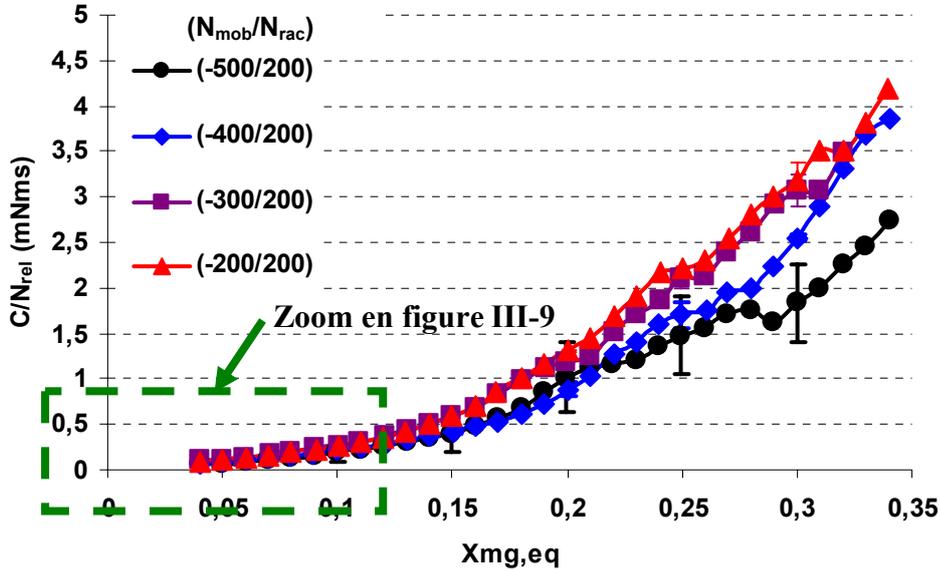


Figure III-8. Evolution de  $C/N_{rel}$  en fonction de la fraction massique de glace à l'équilibre thermodynamique dans une solution de 30% en sucre pour différentes vitesse de mobile ( $N_{rac} = 200$  tr/min et  $T_b = -20^\circ\text{C}$ ).

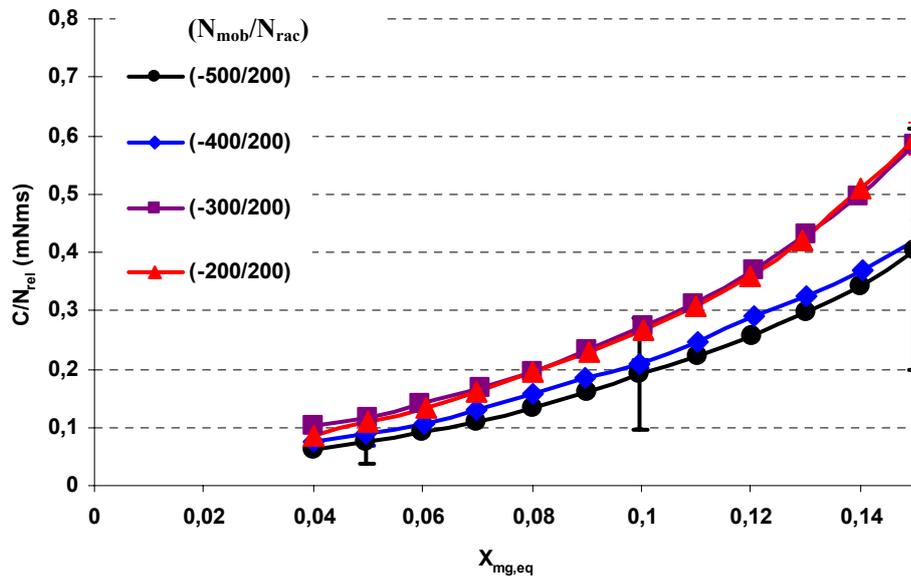


Figure III-9. Evolution de  $C/N_{rel}$  en fonction de la fraction massique de glace à l'équilibre thermodynamique ( $X_{mg,eq} < 15\%$ ) dans une solution de 30% en sucre pour différentes vitesse de mobile ( $N_{rac} = 200$  tr/min et  $T_b = -20^\circ\text{C}$ ).

A fraction de glace donnée,  $C/N_{rel}$  décroît avec la vitesse relative. Ceci traduit a priori un comportement rhéofluidifiant. Cet effet est surtout marqué à fraction de glace élevée. A partir de

\* Nous avons choisi de représenter  $C/N_{rel}$  et non la valeur de  $\mu_{app}$  (calculée à partir de  $C/N_{rel}$ ) car, comme nous l'avons vu précédemment, il y a des doutes sur l'applicabilité de l'analogie de Couette et sur l'hétérogénéité du sorbet.

20% de glace, le comportement rhéofluidifiant est net :  $C/N_{rel}$  diminue lorsque la vitesse de cisaillement augmente (Figure III-10).

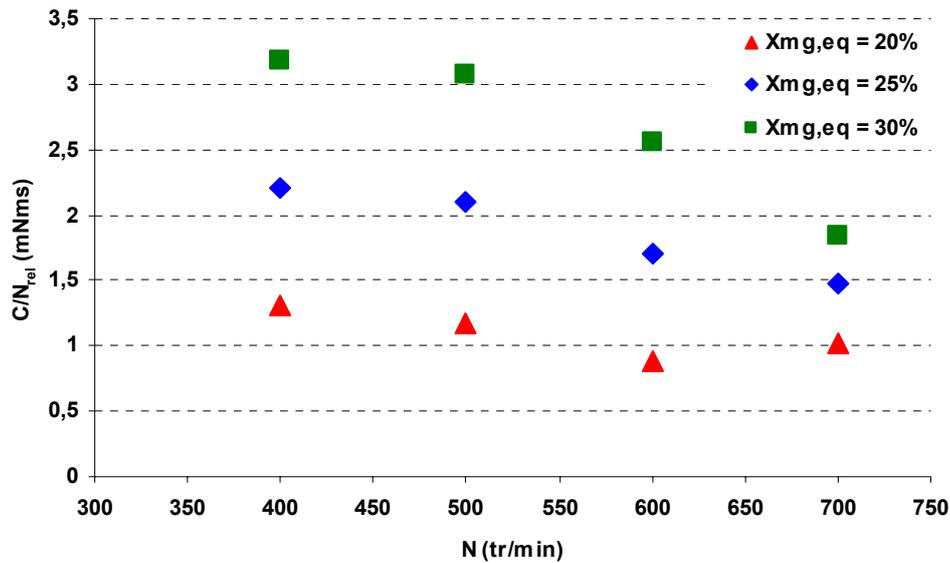


Figure III-10. Evolution de  $C/N_{rel}$  en fonction de vitesse relative pour trois fractions massique de glace à l'équilibre thermodynamique dans une solution de 30% en sucre et à  $T_b = -20^\circ\text{C}$ .

Ce diagramme est analogue au rhéogramme classique étant donné que  $C/N_{rel}$  est proportionnel à la viscosité apparente du sorbet (Equation III -5) et que la vitesse relative est à son tour proportionnelle à la vitesse de cisaillement (Equation III-3).

### III.3 EFFET DE LA TEMPERATURE DU BAIN DE REFROIDISSEMENT ( $T_b$ )

Nous avons fait varier la température de la consigne du bain ( $T_b$ ) qui refroidit l'ECSR pour étudier son influence sur l'évolution rhéologique du sorbet au cours de la congélation. Trois températures ont été étudiées : -10, -20 et  $-30^\circ\text{C}$ . La vitesse relative a été fixée à 400 tr/min. les solutions congelées sont à 30% de sucre. Deux essais ont été effectués pour chaque température du bain.

#### III.3.1 Influence attendue de la température du bain de refroidissement ( $T_b$ ) sur la rhéologie du sorbet

En abaissant la température du fluide frigoporteur, on s'attend à ce que la température du produit (solution sucrée à 30%) descende plus rapidement, les cristaux se forment et la solution

résiduelle se concentre en sucre plus rapidement. La viscosité des sorbets formés et les couples mesurés devraient donc augmenter plus rapidement.

A une fraction donnée de glace dans le sorbet, on s'attend à avoir à peu près la même valeur de  $C/N_{rel}$  car la viscosité apparente d'une suspension dépend essentiellement de la fraction volumique de solide. Mais à forte teneur en glace, la taille et la morphologie des cristaux qui sont fonction de la température du fluide frigoporteur peuvent également influencer sur la rhéologie : Ceci fait l'objet de cette étude.

### III.3.2 Influence observée et interprétations

Nous présentons ci-dessous (Figure III-11) l'évolution de  $C/N_{rel}$  en fonction de la fraction de glace (calculée d'après la température mesurée en supposant l'équilibre thermodynamique) à une vitesse relative de 400 tr/min et pour les différentes températures du bain étudiées. Chaque diagramme présente la moyenne de deux essais avec les écarts types.

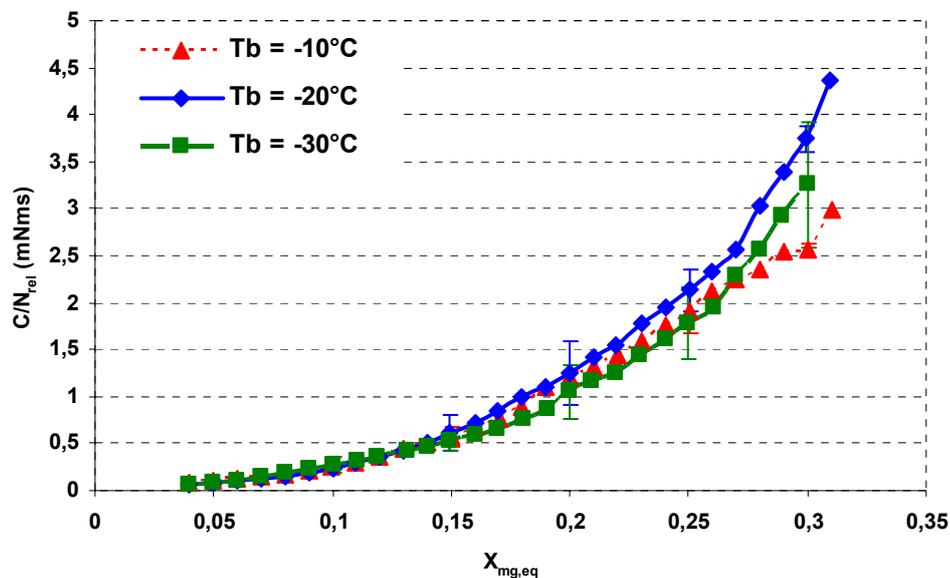


Figure III-11. Evolution de  $C/N_{rel}$  en fonction de la fraction massique de glace à l'équilibre dans une solution (30%) pour différentes températures de refroidissement ( $N_{mob} = -100$  tr/min,  $N_{rac} = 300$  tr/min,  $N_{rel} = 400$  tr/min).

A une même fraction de glace, les valeurs de l'indicateur de viscosité ( $C/N_{rel}$ ) sont similaires dans le cas des trois températures de refroidissement. De légères différences apparaissent pour  $X_{mg,eq} > 20\%$ , mais elles ne sont pas significatives par rapport aux écarts types entre les essais. La viscosité apparente du sorbet semble donc essentiellement fonction de la fraction de glace

présente ; la température du bain ( $T_b$ ) ne semble pas avoir d'effet spectaculaire sur le comportement rhéologique du système.

### **III.4 EFFET DE LA VITESSE DU RACLEUR**

Nous avons fait varier la vitesse du racleur pour étudier son influence sur l'évolution rhéologique du sorbet pendant la congélation. Cinq vitesses ont été étudiées : 25, 50, 100, 200 et 300 tr/min. la vitesse relative étant gardée constante (400 tr/min) afin d'imposer la même vitesse de cisaillement. Les solutions congelées sont à 30% de sucre, le bain de refroidissement étant à -20°C. Pour chaque vitesse de rotation, la moyenne de deux essais est présentée.

#### **III.4.1 Influence attendue de la vitesse du racleur sur les mesures des couples**

En augmentant la vitesse du racleur, nous pouvons nous attendre aux mêmes effets qu'en diminuant la température du bain : c'est-à-dire à ce que la température du sorbet baisse et les cristaux se forment plus rapidement. La viscosité des sorbets formés et par conséquent les couples mesurés devraient augmenter plus rapidement. A une fraction donnée de glace dans le sorbet, l'effet de la variation de la vitesse du racleur (à une même vitesse de cisaillement) devrait être faible.

#### **III.4.2 Influence observée et interprétation**

Nous présentons sur le diagramme suivant l'évolution de  $C/N_{rel}$  pendant la congélation en fonction de la fraction de glace (calculée à partir de la température mesurée en supposant l'équilibre thermodynamique) à différentes vitesses du racleur.

A une même fraction de glace inférieure à 20%, nous observons que les évolutions de  $C/N_{rel}$  sont confondues pour les vitesses de racleur égales à 25, 50 et 100 tr/min. Celles à 200 et 300 tr/min sont confondues à leur tour. Cependant, les couples du premier groupe (vitesses faibles) sont légèrement supérieurs à ceux du deuxième groupe (vitesses plus élevées). Cette tendance quoique légère, est claire. A même vitesse de cisaillement, les couples devraient être similaires si la rhéologie du sorbet (à fraction de glace donnée) était indépendante de la vitesse du raclage. La

tendance observée : viscosité apparente plus faible à plus forte vitesse de raclage, pourrait être due à des tailles de cristaux plus petites (raclage plus fréquent, attrition plus importante...). A partir de 20% de glace, les couples à 25 et 50 tr/min n'évoluent plus (on atteint un palier) alors que les couples à 100, 200 et 300 tr/min continuent à augmenter de façons similaires.

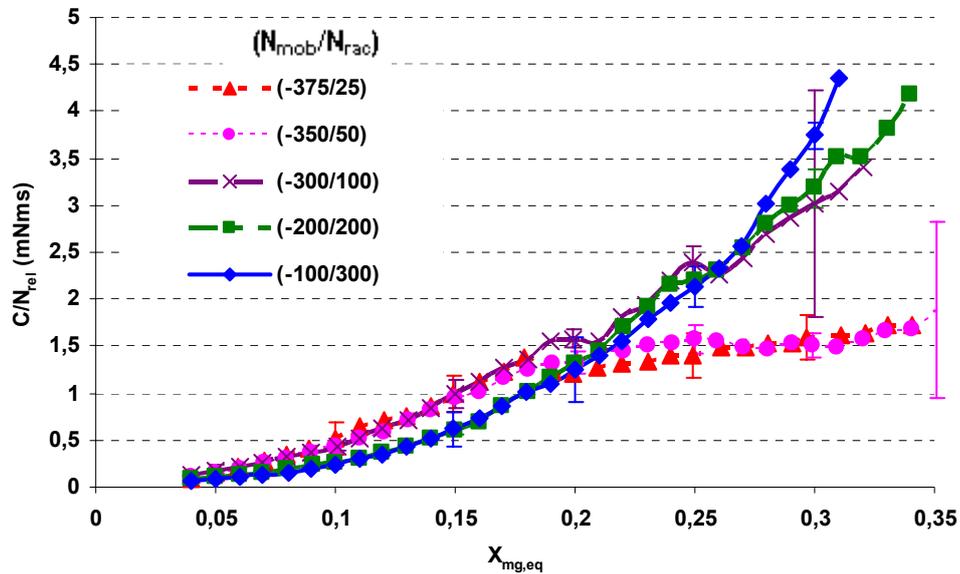


Figure III-12. Evolution de  $C/N_{rel}$  en fonction de la fraction massique de glace à l'équilibre pour différentes vitesses du racleur et du mobile ( $N_{mob}/N_{rac}$ ), la vitesse relative étant maintenue constante à  $N_{rel} = 400$  tr/min (solution à 30% sucre,  $T_b = -20^\circ\text{C}$ ).

Pour les vitesses de raclage assez importantes ( $N_{rac} \geq 100$  tr/min), cela traduit que la vitesse de raclage a peu d'influence sur la rhéologie par rapport à celle de la fraction de glace. Pour les faibles vitesses de raclage, le palier est difficilement explicable, le couple devrait augmenter avec la fraction de glace. Ceci est peut être dû à des artefacts de mesure : glissement au niveau du mobile ou du support des racleurs, hétérogénéité entre zone centrale cisailé et zone balayée par les lames...

### III.5 EFFET DE LA CONCENTRATION EN SUCRE

Trois concentrations initiales de sucre ont été étudiées : 15, 30 et 45%, la température du bain étant fixée à  $T_b = -20^\circ\text{C}$ , la vitesse de raclage à 300 tr/min et la vitesse relative à 400 tr/min.

### III.5.1 Influence attendue de la concentration en sucre de la solution initiale sur la viscosité du sorbet

La plupart des corrélations expriment la viscosité apparente des suspensions en fonction de la fraction volumique de solide et de la viscosité de la phase fluide. On s'attend donc pour les trois solutions de sucre et à une fraction de glace identique, à ce que la viscosité apparente du sorbet formé soit à peu près proportionnelle à la viscosité de la solution résiduelle. L'évolution de la viscosité de la solution résiduelle – d'après la relation de Génotelle (1978) - et celle du sorbet - d'après la relation de Thomas (1965) - en fonction de la fraction massique de glace ont été présentées au début de ce chapitre sur les figures III-1 et III-3. On y observe qu'à une fraction de glace donnée, en augmentant la concentration initiale de la solution en sucre, la viscosité apparente du sorbet (eau + saccharose dissout + glace) augmente considérablement notamment à partir de 20% de glace dans le sorbet.

### III.5.2 Influence observée et interprétations

Nous avons examiné les mesures obtenues avec les trois solutions sur le graphique suivant.

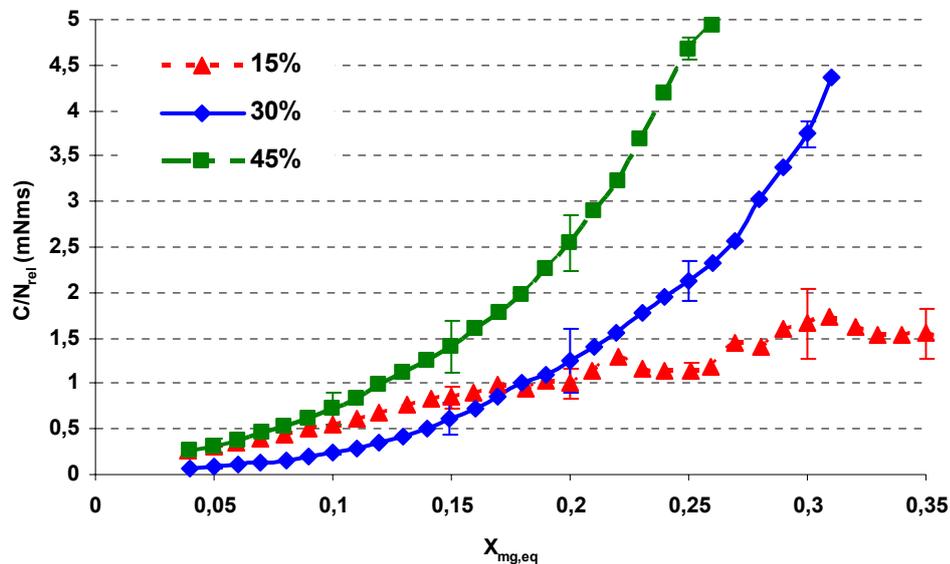


Figure III-13. Evolution de  $C/N_{rel}$  en fonction de la fraction massique de glace à l'équilibre pour différentes concentrations de sucre ( $T_p = -20^\circ\text{C}$ ) ( $N_{mob} = 100 \text{ tr/min}$ ,  $N_{rac} = 300 \text{ tr/min}$ )

Au début de la congélation, ces solutions contiennent le même pourcentage de glace (~4%). A ce pourcentage de glace, d'après la relation de Thomas, la viscosité apparente du sorbet devrait

être très proche de la viscosité de la solution résiduelle. On s'attend donc à ce que l'augmentation de la concentration en sucre accroisse la viscosité apparente initiale du sorbet. Or, nous observons que pour le sorbet à 15% de sucre, le couple est supérieur à celui pour 30% de sucre (jusqu'à 15% de glace). De plus, l'évolution du couple est plus lente que pour les autres solutions. Ce comportement est difficile à interpréter, il pourrait être dû à un type d'écoulement différent au niveau de l'hélice (écoulement non rampant) lorsque la viscosité apparente est faible (faible viscosité de la phase liquide, faible fraction de glace) et lorsqu'elle est plus élevée (forte fraction de glace). Dans ce cas, on n'aurait pas proportionnalité entre le couple et la vitesse relative. Les données rhéologiques obtenues avec cette solution sont à considérer avec précaution.

Par ailleurs, dans cette solution à 15% de sucre, comme la viscosité est plus faible, la vitesse de décantation est plus élevée. On peut donc supposer une montée des cristaux vers la surface de la cuve et par conséquent une plus faible fraction de glace, dans la zone où le mobile est plongé, ce qui diminue le couple. Enfin, nous avons observé des débordements de glace à l'extérieur de la cuve de l'échangeur dans le cas de cette solution (Figure III-14). Ce débordement a aussi été observé avec les deux autres solutions, mais il était plus lent et moins important.

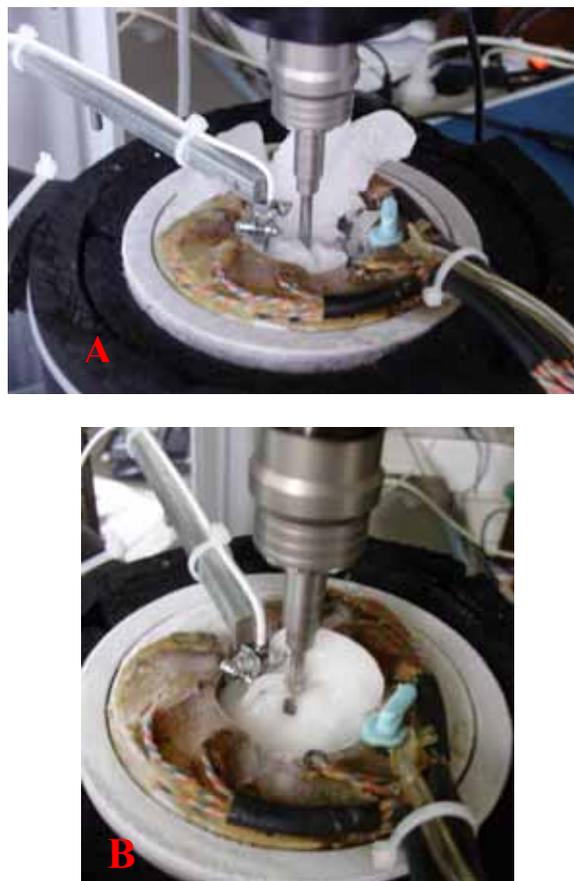


Figure III-14. Montée de la glace lors des essais avec les solutions à différentes concentrations de sucre : (A) 15% et (B) 45%.

Pour les autres solutions (30 et 45% de sucre), la viscosité apparente (proportionnelle à  $C/N_{rel}$ ) augmente de façon similaire. A une fraction de glace donnée, la viscosité apparente du sorbet à 45% de sucre est supérieure à celle du sorbet à 30% de sucre, ce qui est attendu. Cependant, le rapport des  $C/N_{rel}$  mesurés est compris entre 2 et 5, alors que le rapport théorique des viscosités des solutions résiduelles est nettement supérieur comme le montre la Figure III-15. Sur ce diagramme, nous avons calculé pour chaque fraction de glace :

- le rapport des viscosités théoriques du sorbet à 45% de sucre et du sorbet à 30% à partir de la loi de Thomas,
- le rapport des viscosités de la solution résiduelle à partir de la relation de Génotelle,
- le rapport des couples mesurés.

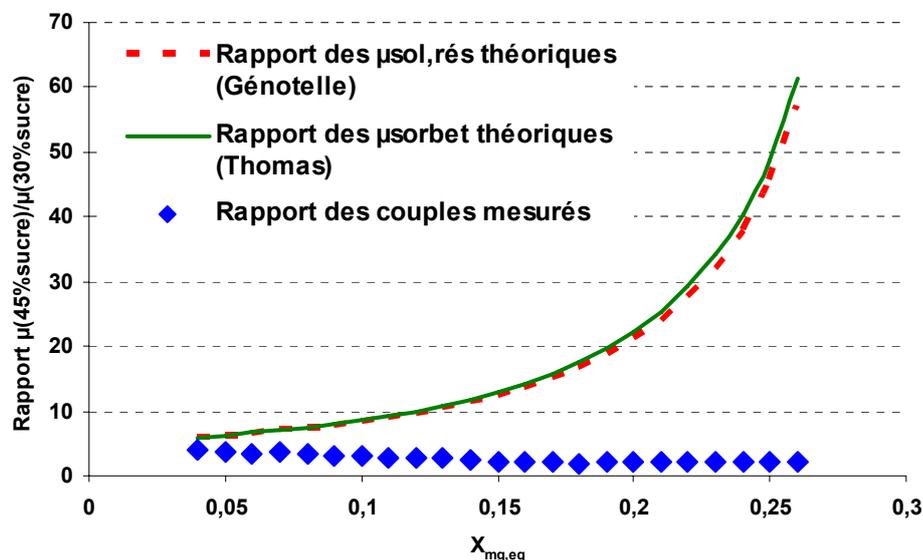


Figure III-15. Comparaison des rapports  $\left(\frac{\mu_{sol,res}(45\%)}{\mu_{sol,res}(30\%)}\right)$  et  $\left(\frac{\mu_{app}(45\%)}{\mu_{app}(30\%)}\right)$  théoriques et des rapports des couples mesurés à une fraction de glace donnée.

Nous vérifions sur ce graphe que les rapports des viscosités théoriques des sorbets et des solutions résiduelles sont égaux à une fraction de glace donnée (la légère différence est due au fait que la relation de Thomas fait intervenir la fraction volumique de glace qui n'est pas strictement proportionnelle à la fraction massique). Ce rapport augmente lorsque le sorbet se concentre en glace pour atteindre environ 50 à une fraction de glace  $X_{mg,eq} = 0,25$ . Cependant, le rapport des couples mesurés reste inférieur à 5 et il a une tendance à diminuer lorsque la fraction de glace augmente dans le sorbet.

Nous pouvons éventuellement expliquer cette divergence entre les mesures et les calculs théoriques par l'hypothèse que les modèles de Génotelle et de Thomas ne sont pas applicables dans notre étude. En effet, la loi de Génotelle n'est applicable qu'à des températures positives (Cerecero, 2003), alors que nous opérons à des températures inférieures à  $-2,8^{\circ}\text{C}$  (30% sucre) et allant jusqu'à  $-14^{\circ}\text{C}$  (45% sucre). La loi de Thomas est applicable pour des fluides Newtoniens, alors que les suspensions de glace – comme nous l'avons mentionné - ne sont plus Newtoniennes à partir d'un certain seuil (Ayel et *al.*, 2003). De plus, cette théorie a été utilisée avec des coulis de glace dont la taille des particules est significativement supérieure à celles des cristaux de glace dans notre étude.

La Figure III-16 compare dans le cas d'une solution de concentration initiale en sucre de 45%, la viscosité calculée théoriquement avec les relations de Thomas et Cerecero avec la viscosité apparente calculée à partir des mesures de couple par l'analogie de Couette. On trouve des valeurs assez proches jusqu'à 20% de glace, contrairement au cas de la solution à 30% de sucre où les valeurs expérimentales et théoriques divergent à une fraction de glace inférieure à 10%. Il faut noter que le modèle de Cerecero n'a pas été validé dans ce cas (il n'est valable que pour des solutions de concentrations initiales en sucre entre 20 et 40%).

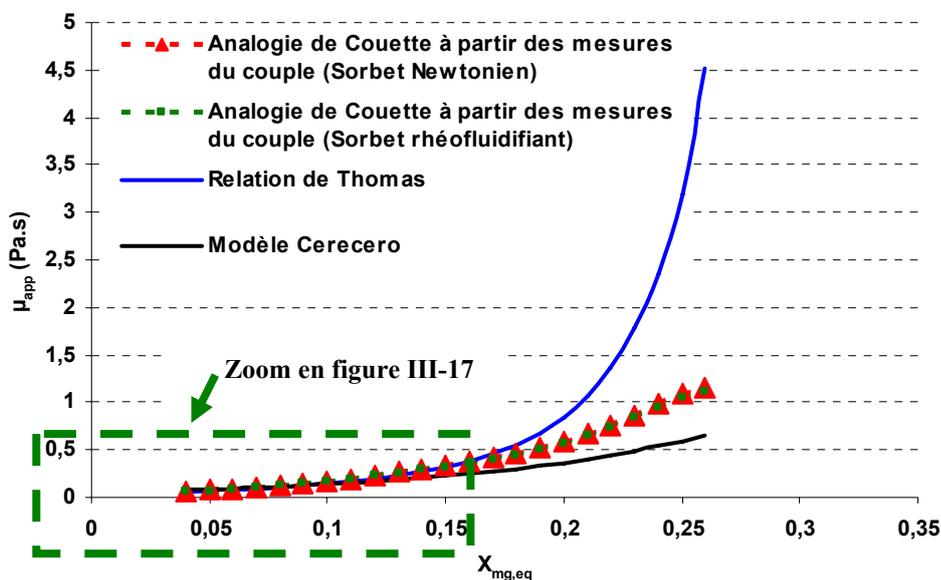


Figure III-16. Comparaison entre les viscosités apparentes déterminées par l'analogie de Couette à partir des mesures du couple et celles calculées avec les modèles de Thomas et de Cerecero (solution de 45% de sucre et à  $T_b = -20^{\circ}\text{C}$ ,  $N_{rac} = 300 \text{ tr/min}$ ,  $N_{mob} = -100 \text{ tr/min}$ ).

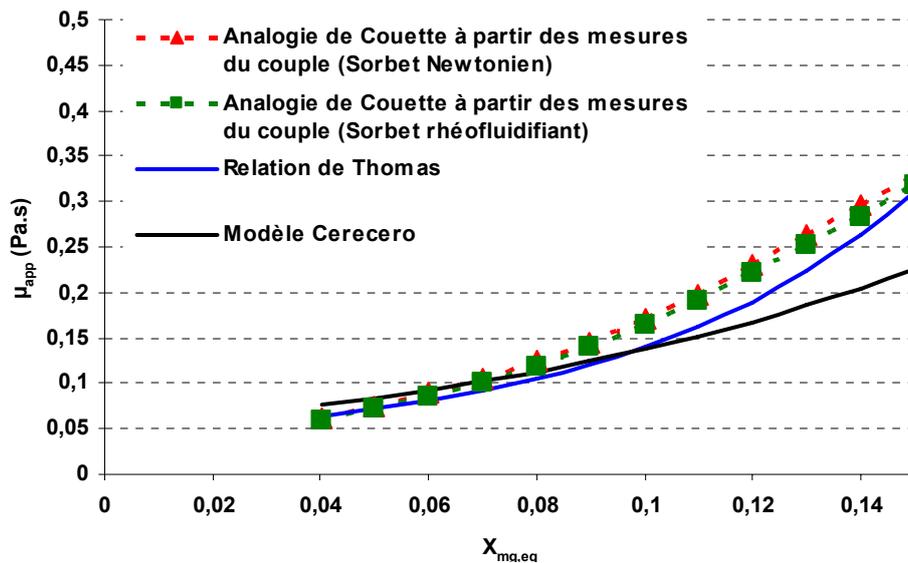


Figure III-17. Comparaison entre les viscosités apparentes déterminées par l'analogie de Couette à partir des mesures du couple et celles calculées avec les modèles de Thomas et de Cerecero à  $X_{mg,eq} < 15\%$  (solution de 45% de sucre et à  $T_b = -20^\circ\text{C}$ ,  $N_{rac} = 300 \text{ tr/min}$ ,  $N_{mob} = -100 \text{ tr/min}$ ).

Cette meilleure concordance pourrait s'expliquer par le fait que la décantation des cristaux est plus lente (la viscosité de la phase continue est plus forte). D'ailleurs nous avons observé que la montée de la glace et son débordement de la cuve était plus faible avec 45% de sucre qu'avec 30% de sucre. L'hétérogénéité du taux de glace dans la cuve est donc une cause très probable du décalage expérimental/théorique observé à 30% de sucre.

Finalement, on peut supposer que la mesure de couple surestime la viscosité apparente à 30% de sucre, mais pas à 45% de sucre, ce qui explique la discordance de la figure III-15.

### III.6 EFFET DE LA FORMULATION

Le xanthane a été introduit dans les solutions de 30% en sucre avec en concentrations : 0,2% et 0,4%. Le comportement rhéologique des sorbets formés à partir de ces deux solutions est comparé à celui de la solution de référence (30% de sucre), des mix commerciaux de sorbet et de crème glacée ; la température du bain étant fixée à  $T_b = -20^\circ\text{C}$ , la vitesse de raclage à 300 tr/min et la vitesse relative à 400 tr/min.

### III.6.1 Effet attendu de l'ajout du xanthane

Le xanthane a la caractéristique d'augmenter de manière significative la viscosité d'une solution même à de très faibles concentrations. Ceci lui confère des propriétés stabilisantes recherchées\*. Les solutions de xanthane manifestent un comportement rhéo-fluidifiant après un plateau Newtonien à faibles vitesses de cisaillement (Figure III-18). On s'attend donc à ce que le couple augmente avec l'ajout du xanthane, à une température ou à une fraction de glace donnée.

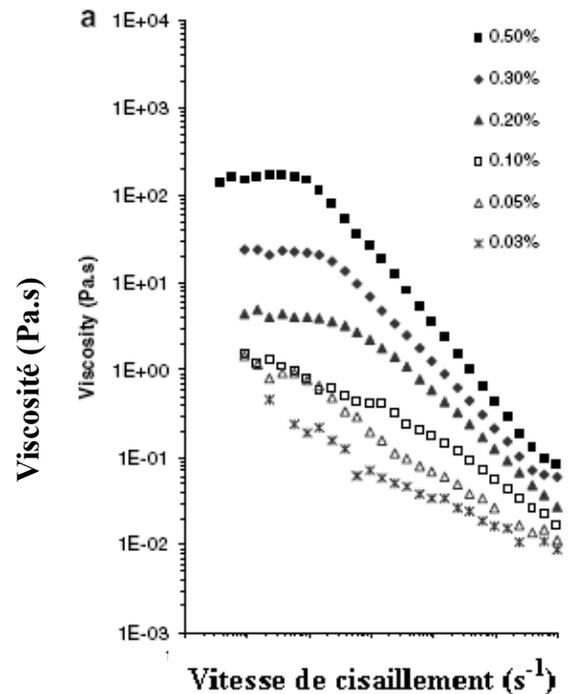


Figure III-18. Viscosité apparente des suspensions de Xanthane à différentes fractions massiques et à différentes vitesses de cisaillement (Serenio et al, 2007).

### III.6.2 Effet observé et interprétations

La Figure III-19 présente l'effet de la formulation et plus spécifiquement de l'ajout du xanthane sur l'évolution de  $C/N_{rel}$  en fonction de la fraction massique de la glace calculée sous l'hypothèse de l'équilibre thermodynamique.

\* Ce polysaccharide est ajouté dans la formule des crèmes glacées notamment pour prévenir la recristallisation pendant le stockage. Mais les mécanismes de cette inhibition ne sont pas bien connus (Herrera et al. 2007).

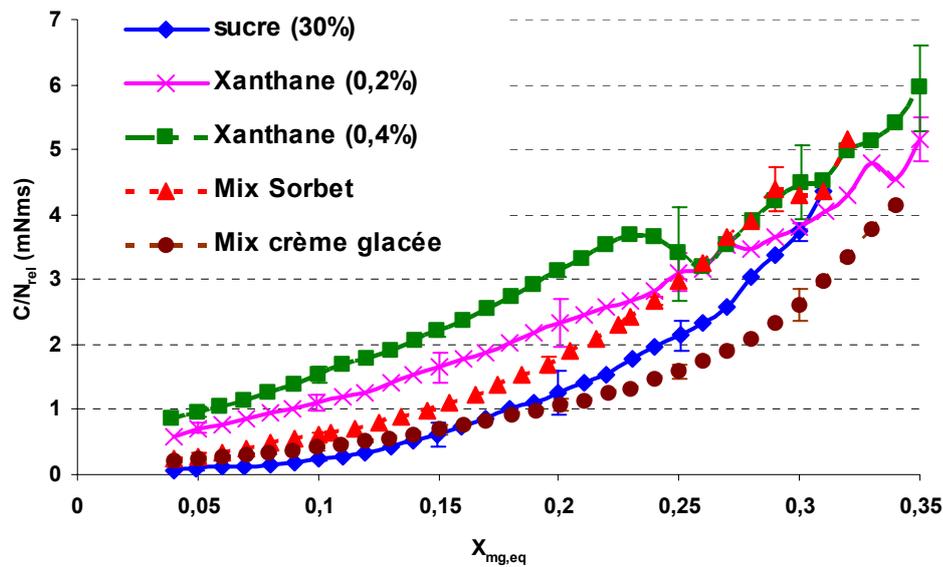


Figure III-19. Evolution de  $C/N_{rel}$  pour différentes formulations de sorbet ( $N_{mob} = -100$  tr/min,  $N_{rac} = 300$  tr/min,  $N_{rel} = 400$  tr/min,  $T_b = -20^\circ\text{C}$ ) en fonction de la fraction massique de glace à l'équilibre

Jusqu'à une fraction de glace de 25%, l'effet du xanthane va dans le sens attendu : pour une fraction donnée de glace, l'ajout du xanthane augmente la viscosité apparente (proportionnelle à  $C/N_{rel}$ ). Cet effet est observé dès le début de la congélation. Le xanthane agit notamment sur la viscosité de la solution résiduelle ce qui influence la viscosité du sorbet. Au-delà de 25%, les tendances ne sont plus claires, il est difficile d'interpréter : hypothèses de l'effet d'un éventuel glissement ou du débordement de glace...

Dans le cas des deux mix commerciaux, le couple augmente progressivement et les mesures sont assez reproductibles. A une fraction donnée de glace, la viscosité du sorbet est supérieure à celle de la crème glacée ; celle de la solution sucrée à 30% est intermédiaire entre les deux mix.

### III.7 CONCLUSION

Notre étude montre que notre système permet de caractériser la rhéologie d'un sorbet jusqu'à une fraction massique en glace d'environ 30%. Malgré le décalage observé par rapport aux modèles trouvés dans la littérature, il faut mentionner que les résultats sont reproductibles et que ce système nous a permis l'étude des effets des différentes variables choisies. La décantation et la montée de la glace semblent être les problèmes majeurs de la technique utilisée qui pourraient expliquer les comportements inattendus. Nous avons également établi la possibilité d'établir des rhéogrammes à l'aide de ce système afin de mesurer les propriétés rhéologiques des sorbets

étudiés. Dans le cas d'une solution de 30% de sucre, nous avons observé un comportement rhéofluidifiant d'autant plus marqué que la fraction de glace est grande.

La température du bain de refroidissement ( $T_b$ ) ne montre pas d'effet spectaculaire sur le comportement rhéologique du système et la viscosité apparente du sorbet est donc essentiellement fonction de la fraction de glace présente.

L'étude de l'effet de la vitesse du racleur à une vitesse relative constante et à une concentration de glace fixée inférieure à 20% montre qu'en augmentant la vitesse de raclage, la viscosité a tendance à diminuer : ceci pourrait être dû à la présence de cristaux plus petits (raclage plus fréquent, attrition plus importante...). A une concentration de glace supérieure à 20%, le comportement est différent à faible vitesse de raclage (le couple atteint un palier) ; ce comportement difficile à interpréter, pourrait être dû à des artefacts de mesure (glissement...).

Concernant l'effet de la concentration initiale du sucre dans la solution, la solution de 15% de sucre a un comportement inattendu (initialement, à 4% de glace, le couple est supérieur à celui de la solution à 30% de sucre puis il évolue lentement vers un palier lorsque la fraction de glace augmente). Le comportement des deux autres solutions (30 et 45% de sucre) est conforme à ce qui est prévu : lorsque la concentration en sucre augmente, la viscosité du sorbet augmente. A 45% de sucre, lorsque la décantation est la plus faible, on observe une bonne concordance entre la viscosité calculée à partir du couple mesuré et celle calculée théoriquement à partir de la viscosité relative (Thomas) et de la viscosité de la solution résiduelle (Génotelle).

Enfin concernant l'effet de la formulation, l'ajout du xanthane augmente la viscosité apparente pour une fraction donnée de glace (du moins jusqu'à une fraction de glace de 25%, au-delà de cette fraction, la qualité des mesures ne permet pas de conclure). De plus, le comportement de la solution de référence (30% de sucre) est proche de celui des mix du sorbet et de crème glacée, ce qui confirme son intérêt comme produit modèle.

Résultats : Visualisation  
des cristaux de glace par  
Photo-microscopie



# Chapitre IV – RESULTATS : VISUALISATION DES CRISTAUX DE GLACE PAR PHOTO-MICROSCOPIE

---

Dans cette partie, nous présentons les résultats de la mise au point d'une méthode de photo-microscopie pour visualiser les cristaux de glace. Deux techniques ont été testées, la première est caractérisée par une filtration avant la dispersion et la visualisation des cristaux de glace, alors que la seconde ne comporte pas de filtration. Chaque technique est discutée sur la base des photos brutes (sans traitement d'images).

## ***IV.1 PROTOCOLE EXPERIMENTAL 1 : VISUALISATION APRES FILTRATION ET DISPERSION DES CRISTAUX***

Pour cette méthode, nous avons filtré la glace à visualiser, afin d'éliminer la solution résiduelle, et éviter ou retarder une éventuelle croissance de ces cristaux quand ils sont dans leur milieu de dispersion (huile de silicone refroidie).

### ***IV.1.1 Limites de la filtration***

Suite à la filtration, le volume et le degré Brix (°B) de la solution filtrée ont été mesurés. Par ailleurs, une partie de la glace recueillie, qui idéalement ne contient pas de solution sucrée a été fondue et le degré Brix de la solution résultante a été mesuré. Enfin, la fraction massique de glace ( $X_{mg,eq}$ ) et la fraction volumique de glace ( $\Phi_{vg,eq}$ ) correspondant à la température mesurée au moment de la filtration ont été déterminées à partir des relations théoriques de Bubnik et *al.* (1995). Pour cela, nous avons supposé que la température est homogène et que le sorbet est à l'équilibre thermodynamique. Ainsi, nous avons déterminé le pourcentage du volume de la solution qui a pu être aspirée : le rapport du volume mesuré de la solution aspirée par le volume théorique calculé de la phase liquide dans le sorbet :  $\%V = \frac{\text{Volume(aspire)}}{((1 - \Phi_{v,g}) \cdot V_0)}$ .

Les mesures du degré Brix ( $^{\circ}\text{B}$ ) de la solution aspirée et de la glace filtrée (après fonte) et le calcul du pourcentage du volume de la solution aspirée montrent les limites de cette étape. En effet, le degré Brix ( $^{\circ}\text{B}$ ) de la glace filtrée est supérieur à 15%, alors que si toute la solution résiduelle entourant les cristaux de glace avait été aspirée, la valeur devrait être très proche de zéro. D'autre part, le volume aspiré ne dépasse pas 42% (à 5% de glace) du volume théorique. De plus, ce pourcentage diminue avec l'avancement de la cristallisation, c'est-à-dire lorsque la fraction de glace augmente, ce qui montre que la filtration n'est pas efficace à des fractions élevées de glace dans le sorbet.

La surface de filtration est limitée par rapport au volume total du sorbet et donc les filtres sont rapidement colmatés, même à des faibles concentrations de glace. Le liquide dans le mélange diphasique est emprisonné entre les cristaux et les agglomérats de cristaux, d'une façon analogue à celle de l'eau interstitielle dans les tissus végétaux ou animaux. Shirai et *al.* (1987) ont utilisé le terme 'eau interstitielle' dans leur étude et ont mentionné une technique pour drainer cette eau à l'extérieur des cristaux de glace formés à partir d'une saumure. Cette technique est basée sur la mise de l'échantillon de glace dans une toile en inox et son lavage avec de l'eau à  $0^{\circ}\text{C}$  pendant une période appropriée. Dans le cas de notre étude, où l'on essaye de minimiser le temps de préparation de l'échantillon, cette technique n'est pas appropriée.

Vues les limites de l'opération de filtration, il est illusoire de comparer les pourcentages de glace mesurés dans le sorbet aux valeurs théoriques. Nous ne pourrions pas donc vérifier l'hypothèse d'équilibre thermodynamique comme nous l'avions imaginé avant de tester l'efficacité de la filtration.

#### ***IV.1.2 Visualisation***

L'efficacité des techniques de dispersion dans l'huile de silicone a été appréciée de façon purement qualitative. Nous avons compilé un grand nombre de photos suite à la dispersion. En fonction du nombre des cristaux, des agrégats ou des amas de glace et de la présence d'une phase liquide dans la cellule de visualisation, nous avons déterminé les avantages et les inconvénients de chaque technique. Dans cette partie, nous exposons les résultats obtenus avec chaque technique de dispersion en nous référant aux photos qui ont été prises.

### □ Dispersion manuelle

Avec cette méthode, on visualise surtout des grands amas (Figure IV-1A) et peu de cristaux individualisés. Même si pour quelques essais les cristaux ont été bien dispersés (Figure IV-1B), ces essais n'étaient pas répétables. De plus, les cristaux sont répartis dans la cellule sur plusieurs couches verticales, ce qui produit des images floues (Figure IV-1C). Le problème majeur de cette technique est la présence de cristaux fondus et même de gouttes liquides (Figure IV-1D).

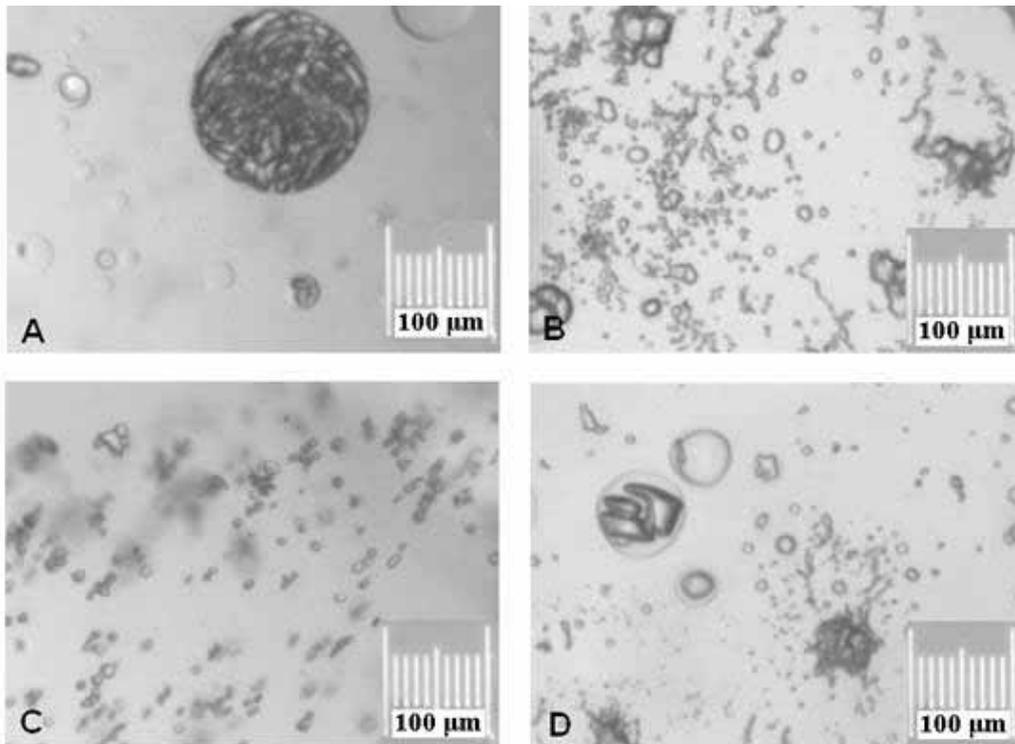


Figure IV-1. Cristaux observés suite à une dispersion manuelle.

Cette méthode présente donc deux inconvénients : la difficulté de contrôler la température pendant la dispersion et la présence de beaucoup d'amas de glace dans la cellule. Cette technique a été abandonnée dans la suite des essais.

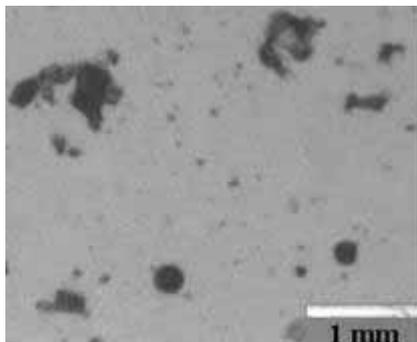
### □ Dispersion avec l'ultraturax

Afin de mieux disperser les cristaux de glace dans l'huile de silicone, un agitateur à grande vitesse 'Ultraturax' a été employé. La première remarque suite à cette dispersion est la présence d'un "bloc de glace" au fond du bécher de dispersion ; la dispersion n'est donc pas totale.

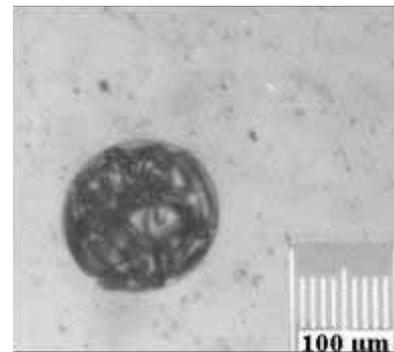
La visualisation dans la cellule montre des amas bien répartis et de différentes tailles (Figure IV-2). Beaucoup de ces amas sont de forme arrondie (Figure IV-3) et contiennent des cristaux

agrégés et entourés par une couche fine de solution sucrée liquide. Autour de ces amas, nous observons des cristaux dont le nombre varie d'un essai à un autre (Figure IV-4 et Figure IV-5), mais dont la majorité est de forme allongée (en bâtonnets), avec des angles arrondis.

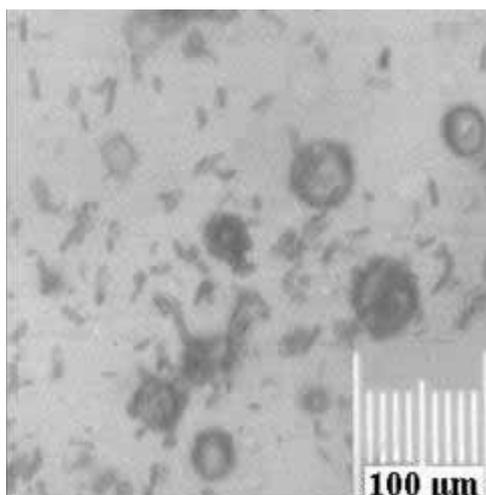
Dans la majorité de nos essais, nous observons la présence de solution liquide autour des cristaux (Figure IV-6). La filtration étant imparfaite, la solution résiduelle est toujours présente autour des amas et des cristaux de glace. De plus, les angles arrondis des cristaux en bâtonnets font soupçonner un début de fusion due à l'échauffement provoquée par l'ultraturax. Les précautions prises pour contrôler la température ne sont peut-être pas suffisantes pour éviter une telle fusion. Enfin, nous nous demandons si les cristaux ne sont pas affectés et cassés par l'ultraturax, ce qui donnerait ces formes allongées.



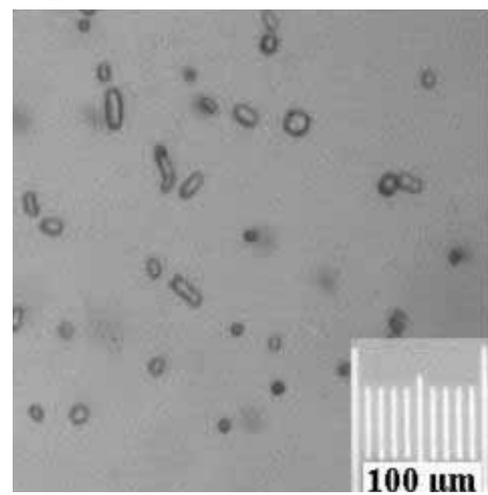
**Figure IV-2.** Amas de glace visualisés suite à une dispersion à l'ultraturax (1,25 ml de glace dans 40 ml d'huile de silicone)



**Figure IV-3.** Exemple d'amas arrondis visualisés suite à une dispersion à l'ultraturax (1,25 ml de glace dans 40 ml de l'huile de silicone)



**Figure IV-4.** Amas et les cristaux de glace visualisés suite à une dispersion à l'ultraturax (1,25 ml de glace dans 40 ml de l'huile de silicone)



**Figure IV-5.** Cristaux de glace visualisés suite à une dispersion à l'ultraturax (0,5 ml de glace dans 40 ml de l'huile de silicone)

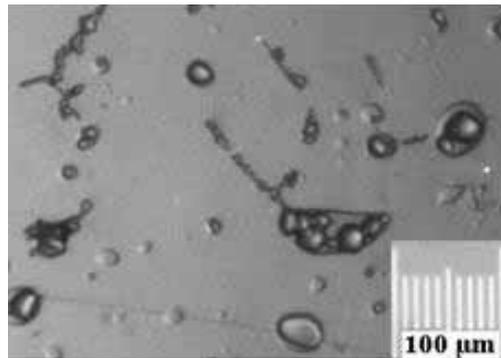


Figure IV-6. Présence de la solution liquide suite à une dispersion à l'ultraturax (0,5 ml de glace dans 40 ml de l'huile de silicone à 8000 tr/min.

#### □ Dispersion par ultrasons

Pour disperser les cristaux de glace, nous avons également utilisé les ultrasons par l'intermédiaire d'un sonificateur. Les dispersions effectuées avec ce système à partir de 0,5 ml de glace dans 10 ml d'huile de silicone sont meilleures que celles dans 40 ml, même si la dispersion reste partielle comme le montre la présence d'un "bloc de glace" au fond du bécher de dispersion d'une part et de grands amas dans la cellule de visualisation d'autre part.

Cependant, la dispersion avec le sonificateur donne beaucoup plus de cristaux individualisés qu'avec l'ultraturax. Ces cristaux sont de forme allongée (en bâtonnets) et dispersés sur différentes couches dans la cellule de visualisation (Figure IV-7). Nous observons également moins de problèmes de fonte des cristaux.

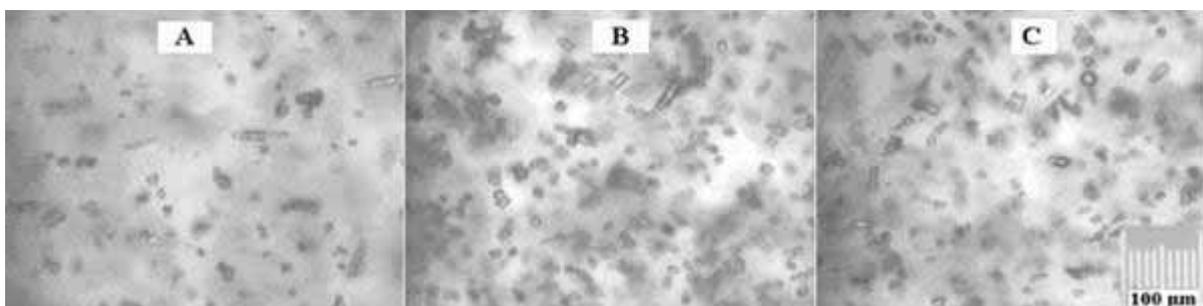


Figure IV-7. Dispersion à l'ultrason de 0,5 ml de glace dans 10 ml de silicone, même position/différents plans (niveau A < niveau B < niveau C, écart 10 μm)

On remarque sur les photos prises que la taille des cristaux est relativement uniforme et qu'ils sont de forme rectangulaire (autour de 10μm). L'hypothèse que le sonificateur casse les

cristaux est à évoquer. Mais en regardant l'amas de glace au centre de la Figure IV-8, on remarque que les cristaux qui le constituent (bien différenciés sur cette photo) ont aussi une taille uniforme et similaire à celle des cristaux individualisés. Ceci peut infirmer cette hypothèse.

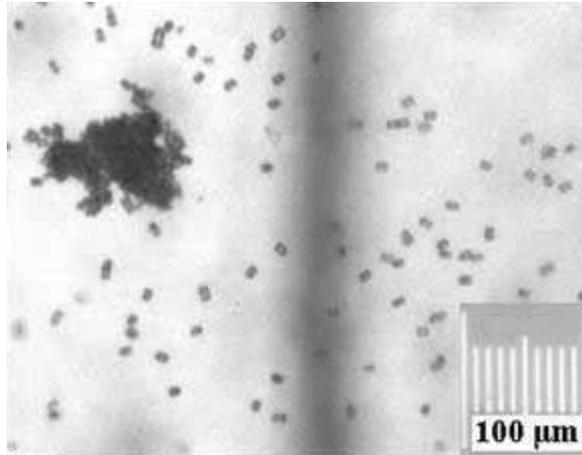


Figure IV-8. Dispersion à l'ultrason de 0,5 ml de glace dans 10 ml de silicone

### ***IV.1.3 Discussion des résultats de dispersion***

Suite à cette étude, plusieurs points communs ont été relevés. Le premier est que la dispersion est incomplète puisqu'il y a présence d'un "bloc de glace" au fond du bécher de dispersion à la fin de l'opération. Une première question pourrait se poser sur la représentativité des cristaux mis en suspension par rapport à ceux dans les amas et ceux restant dans le "bloc de glace".

Un autre point commun est la présence de la solution liquide sous forme de gouttes individuelles ou entourant les amas ou les cristaux de glace. Ce problème se pose plus dans le cas de la dispersion avec l'ultraturax. Ces gouttes sont probablement issues de la solution résiduelle entourant les cristaux de glace de l'échantillon, ce qui prouverait les limites de la filtration précédant la dispersion. Elles pourraient également résulter d'un début de fonte de certains cristaux malgré les précautions prises : refroidissement des ustensiles en contact avec la glace et diminution du temps de manipulation, notamment lors de l'échantillonnage ou lors de l'injection dans la cellule de visualisation (30-40 secondes pour passer de la cuve de l'échangeur à la cellule de visualisation).

Enfin, nous observons avec les deux techniques des cristaux de glace de forme allongée (en bâtonnets) de tailles typiquement entre 10 et 30  $\mu\text{m}$ . Avec le sonificateur, nous observons plus de cristaux et moins d'amas que dans le cas de l'ultraturax et globalement les essais sont plus reproductibles.

## ***IV.2 PROTOCOLE EXPERIMENTAL 2 : VISUALISATION DIRECTE DANS LA CELLULE A ECRASEMENT***

Ce deuxième protocole est basé sur la visualisation des cristaux dans une cellule à écrasement juste après leur prélèvement de la cuve de l'ECSR, sans filtration préalable. De cette manière, nous avons cherché à diminuer le temps des essais et éviter les variations de température des cristaux de glace et les changements qui en résultent, notamment la fonte observée avec le premier protocole.

### ***IV.2.1 Visualisation***

A l'aide de cette technique, on a visualisé (Figure IV-9) moins d'amas de cristaux. De plus, ces amas sont moins denses qu'avec les techniques précédentes et ne montrent pas forcément les formes arrondies déjà observées avec la première méthode. Les particules observées sont de formes allongées (Figure IV-10), analogues à celles visualisées après la dispersion par ultrasons ou ultraturax et la dimension des cristaux est similaire (autour de 10 $\mu\text{m}$ ).

A titre d'exemple, on compare dans les Figure IV-10 et Figure IV-11 la forme des cristaux obtenus après une dispersion par ultrasons (avec filtration préalable) et ceux obtenus par cette technique. Une première conséquence de cette observation, est que les formes allongées ne sont pas dues à la cassure des cristaux par l'ultraturax et/ou le sonificateur.

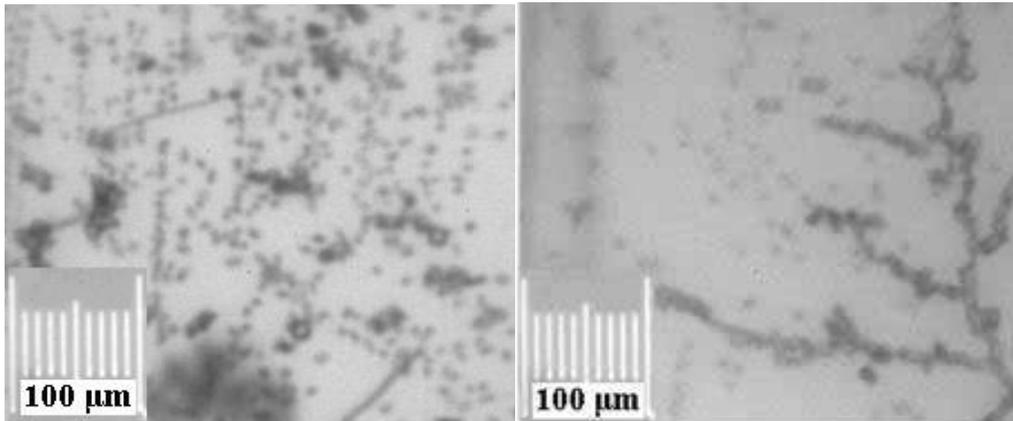
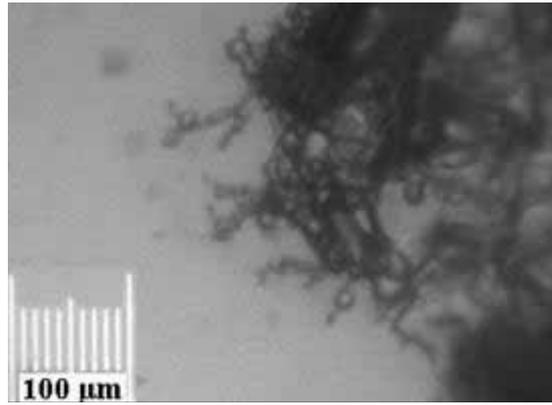


Figure IV-9. Cristaux visualisées dans 'la cellule à écrasement' après l'échantillonnage et l'étalement des cristaux

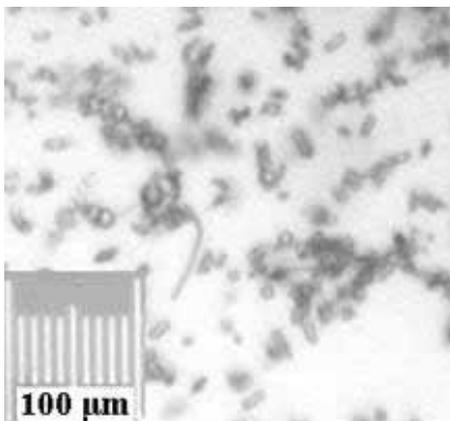


Figure IV-10. Cristaux obtenus par la cellule à écrasement

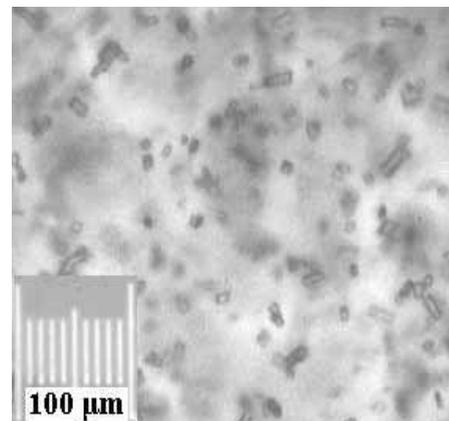


Figure IV-11. Cristaux obtenus après une dispersion à l'ultrason

### **IV.2.2 Discussion**

La méthode de la cellule à écrasement demande moins d'étapes (pas de filtration, pas de dispersion) et est à priori une méthode plus "douce". Elle devrait permettre de conserver le plus possible la forme initiale des cristaux. Le but est d'écraser les amas ( $\sim 100\mu\text{m}$ ) sans détruire pour autant les cristaux ( $10\mu\text{m}$ ).

Un problème qui se pose pour cette technique est que les photos manquent de netteté. Ceci est sans doute dû à l'épaisseur importante de fluide ( $\sim 4\text{ cm}$  de MPG) qui sépare l'objectif de la caméra du plan focal. Les dimensions de cette cellule seraient à revoir pour produire des photos plus nettes.

### **IV.3 CONCLUSION**

Cette étude a été de nature qualitative. Il s'agit d'une première étape dans le cadre d'un sujet nouveau et pour un matériau complexe. Cependant, plusieurs problématiques ont été identifiées, notamment la dispersion des cristaux dans l'huile de silicone et leur visualisation pour déterminer leur dispersion de tailles.

La première difficulté de cette étude est la difficulté de séparer la phase liquide de celle solide en vue d'arrêter la croissance et même la nucléation. Ces deux phénomènes seraient minimisés si on réussissait à mieux contrôler la température très près de la température du sorbet au moment du prélèvement. Les résultats de la filtration montrent les limites de cette technique telle qu'elle est pratiquée. Nous proposons d'utiliser plutôt le protocole expérimental 2 à condition de limiter les fluctuations de température.

Dans cette optique, le travail futur devra concerner le contrôle de la température. Si l'on ne sépare pas la solution résiduelle des cristaux, il ne suffit pas d'avoir une température basse pour visualiser les cristaux sans les modifier. Une température basse, mais variable entre l'échangeur et la cellule de visualisation éviterait la fonte des cristaux, mais n'assurerait pas la stabilité de la taille des cristaux. En d'autres termes, il faudrait essayer de procéder dans un environnement isolé dans lequel la température est constante et égale à celle dans la cuve de l'échangeur au moment du

prélèvement. On fixerait ainsi la température de la cellule de visualisation, puis on effectuerait le prélèvement de la glace une fois la température dans l'échangeur égale à celle de la cellule de visualisation.

A ce stade, il semble illusoire de vouloir quantifier par une technique optique d'imagerie telle qu'imaginée initialement l'évolution au cours de la cristallisation dans un ECSR de la distribution de taille des cristaux. Néanmoins, les techniques mises au point devraient permettre d'estimer l'ordre de grandeur de la taille des cristaux à différents stades de la cristallisation et d'avoir une idée de leur morphologie. Enfin et surtout, ces techniques permettront de voir si les paramètres opératoires de l'ECSR (vitesse de rotation des lames, vitesse de refroidissement de la paroi...) ont une influence significative sur la taille et la forme des cristaux (à fraction de glace donnée). Et nous pourrions peut être lier de telles phénomènes aux observations rhéologiques (mesure du couple exercé sur le cylindre intérieur du rhéomètre racleur).

# Résultats : Etude avec la technique FBRM



# Chapitre V – RESULTATS : ETUDE AVEC LA TECHNIQUE FBRM

---

Ce chapitre présente les résultats des mesures de la ‘granulométrie’\* à l'aide de la sonde FBRM. L'objectif de ces essais est d'étudier les effets de quatre paramètres sur la cinétique de cristallisation des solutions sucrées dans le simulateur expérimental d'échangeur à surface raclée :

- la température du bain de refroidissement.
- la vitesse de raclage.
- le pourcentage de sucre dans la solution initiale.
- la formulation par l'incorporation d'un stabilisant (xanthane) ou par l'utilisation de mix commerciaux.

Nous rappelons les paramètres mesurés lors de la congélation :

- la température de la solution (mesurée par une sonde Pt 100 près du centre, entre la sonde FBRM et le support des lames raclées). A partir de cette température, la fraction massique de glace  $X_{mg,eq}$  correspondant à l'équilibre thermodynamique est calculée en supposant que la température dans la cuve est homogène et que l'équilibre thermodynamique était atteint.
- le nombre de comptes/seconde, c'est-à-dire le nombre des particules interceptées par le faisceau laser focalisé de la sonde FBRM par seconde.
- Les tailles moyennes brutes et pondérées des cordes.
- la distribution de longueur de cordes (en considérant que la vitesse des particules est faible devant la vitesse de balayage du faisceau laser), cette distribution est exprimée en pourcentage de cordes classées dans l'une des 90 classes logarithmiques de tailles comprises entre 1 et 1000  $\mu\text{m}$ .

---

\* On rappelle que la sonde délivre une distribution de taille de cordes et non une distribution de diamètres et ne donne pas d'indication sur la morphologie des cristaux

Une mesure de la concentration en sucre de la solution résiduelle a également été tentée afin de pouvoir estimer le sous-refroidissement :  $T - T_{\text{sat}}(\omega)$ . Pour cela, une bougie poreuse a été placée au centre de l'échangeur et, après une durée donnée de refroidissement, la solution résiduelle était aspirée très rapidement dans un récipient préalablement mis sous vide. Mais des difficultés techniques n'ont pas permis d'obtenir des mesures fiables et répétables. Nous sommes conscients du manque de cette information. D'autres techniques par spectroscopie ont été envisagées mais n'ont pu être mises en œuvre faute de temps.

## **V.1 ETUDE DU CAS DE REFERENCE**

Le cas de référence porte sur une solution sucrée à 30%, un bain de refroidissement du fluide frigoporteur à  $-20^{\circ}\text{C}$  et une vitesse de raclage de 300 tr/min.

### **V.1.1 Phénomènes attendus à priori**

On part d'une solution à  $-2,85^{\circ}\text{C}$  contenant environ 3,5% de glace en fraction massique. La température de paroi, initialement égale à celle de la solution, baisse d'abord rapidement puis plus progressivement à partir du moment où on l'alimente avec le fluide frigoporteur à  $-20^{\circ}\text{C}$ . La température du fluide au contact de la paroi diminue. Les cristaux déjà présents croissent et de nouveaux cristaux peuvent apparaître par nucléation secondaire dans ce fluide sous-refroidi. De nouveaux cristaux apparaissent sans doute au niveau de la paroi (nucléation hétérogène) et sont détachés par les racleurs lorsque la couche de glace atteint 1mm (espace entre lame et paroi). Les racleurs mélangent radialement ce fluide refroidi et chargé de nouveaux cristaux avec le fluide situé au centre. De petits cristaux peuvent apparaître par nucléation secondaire (à partir d'éléments de dendrites par exemple) et commencer à croître dans les zones sous-refroidies.

Dans les zones de fort cisaillement, et surtout lorsque la fraction de glace commence à être élevée, on s'attend à une attrition des gros cristaux ce qui en génère des nouveaux plus petits. Des cristaux peuvent s'agglomérer surtout à forte teneur en glace et dans les zones faiblement cisailées. Ce phénomène est favorisé par la décantation gravitaire qui tend à former une couche de glace compacte près de la surface. La décantation centrifuge ne doit pas avoir trop d'effet car les lames mélangent le fluide radialement et il y a un fort cisaillement près de la paroi. Enfin, on peut

imaginer que des cristaux fondent s'ils migrent vers des zones plus chaudes ou plus concentrées en sucre notamment dans les zones de fort cisaillement générées par les lames (dissipation d'énergie mécanique en chaleur).

### ***V.1.2 Evolution attendue des variables mesurées***

On s'attend à une diminution de la température mesurée près du centre avec un léger retard (temps nécessaire pour que les particules de fluide refroidies à la paroi arrivent jusqu'au centre). La diminution de la température du sorbet devrait être plus lente que celle de la paroi car près du point de congélation commençante, la fraction de glace augmente rapidement pour une faible diminution de température (une faible diminution de température correspond à une forte diminution d'enthalpie).

On s'attend à une augmentation du nombre de comptes (particules détectées par la sonde par seconde) avec un certain retard (temps nécessaire pour que de nouveaux cristaux soient formés près de la paroi froide et éventuellement arrachés par les lames et que ces cristaux arrivent par mélange jusqu'au centre).

Il est difficile de prévoir l'évolution à priori de la granulométrie et donc de la distribution des longueurs de corde mesurées car il y a compétition entre croissance, attrition, agglomération, fonte et de différentes formes de nucléation. A forte concentration en glace, du fait du cisaillement généré par les lames, il y aura peut être équilibre entre croissance et attrition/nucléation.

### ***V.1.3 Evolution observée et interprétations***

La Figure V-1 montre, pour l'un des trois essais réalisés, l'évolution de la température du fluide frigoporteur à l'entrée et à la sortie de l'échangeur, de la température de paroi (moyenne des mesures réalisées par trois thermocouples placées à 1 mm de la paroi intérieure) et de la température du sorbet mesurée près du centre.

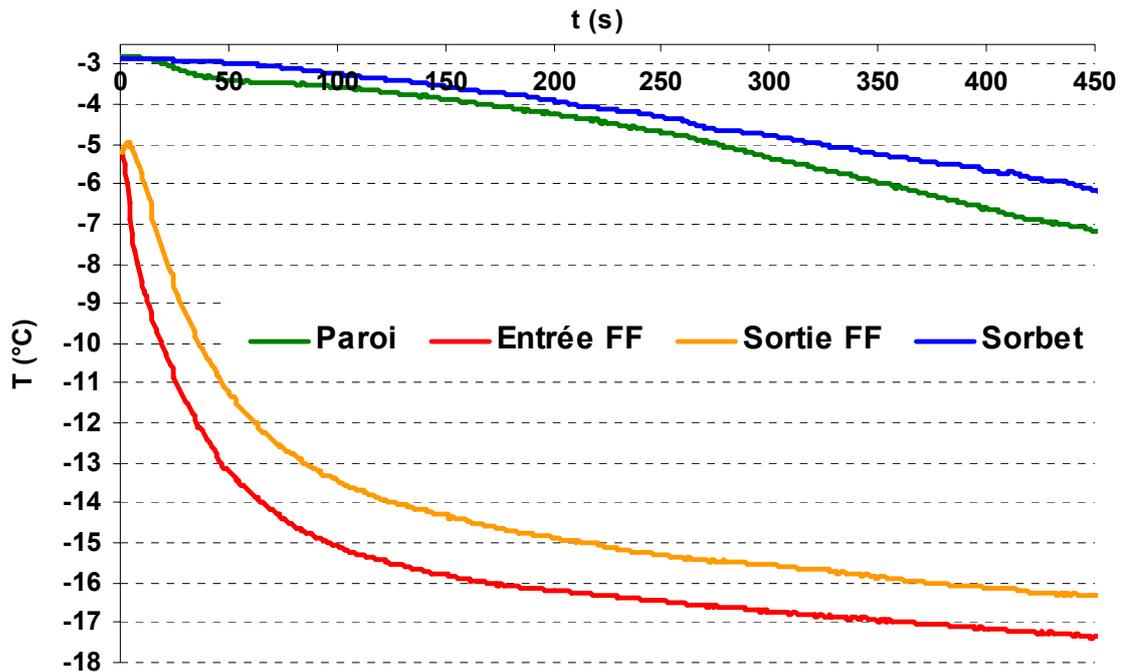


Figure V-1. Evolution de la température du fluide frigoporteur à l'entrée et à la sortie de l'échangeur, de la température de la paroi et de la température du sorbet en fonction du temps dans un essai dans les conditions de référence : ( $T_b = -20^\circ\text{C}$ ,  $N_{\text{rac}} = 300 \text{ tr/min}$ ).

On observe que la température de paroi ne baisse pas brutalement mais progressivement à cause de l'inertie thermique de la paroi et de l'échange avec le sorbet. Même après 400s, la température de paroi n'est encore que d'environ  $-7^\circ\text{C}$ . La température du sorbet près du centre suit d'assez près la température de paroi. Le sous-refroidissement reste donc sans doute modéré (en tout cas il n'excède pas  $4,2^\circ\text{C}$ ). Le temps de retard est faible ce qui dénote un bon mélange radial.

La Figure V-2 présente, pour les 3 essais réalisés, l'évolution de la température du sorbet près du centre et du nombre de comptes (nombre de particules détectées par seconde).

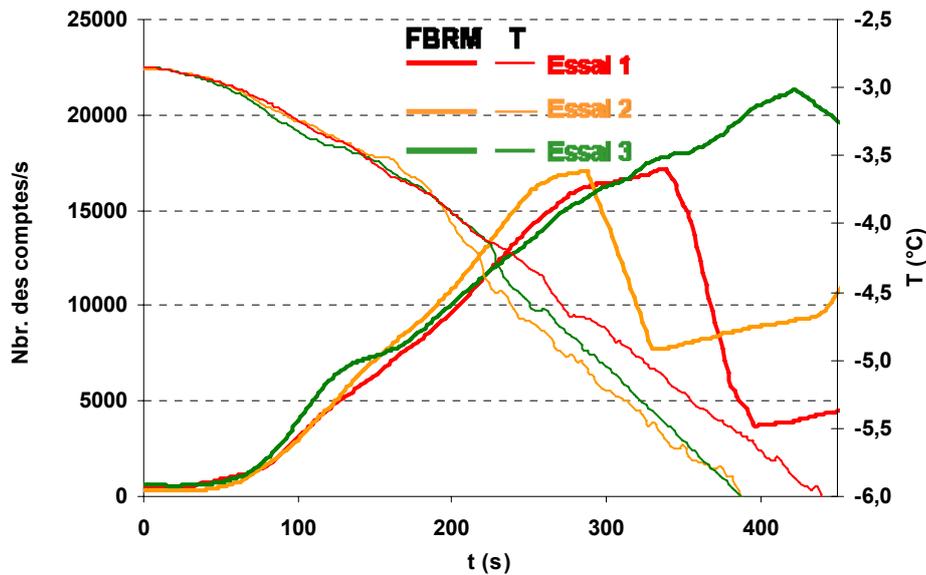


Figure V-2. Evolution de la température de la solution et du nombre des comptes par seconde lors de la congélation d'une solution de sucre (30%) dans les conditions de référence : ( $T_b = -20^\circ\text{C}$ ,  $N_{rac} = 300 \text{ tr/min}$ ).

Le nombre de comptes par seconde, renseignant sur le nombre des cristaux, augmente au fur et à mesure que la température diminue. Ceci est synonyme de l'apparition de nouveaux cristaux et de l'augmentation de la fraction massique de glace. On constate que le nombre de comptes commence à augmenter avec un retard plus important que la température. Ceci peut s'expliquer par le fait que les particules de fluide refroidies en paroi arrivent rapidement vers le centre par mélange radial, mais au départ elles ne contiennent pas de nouveaux cristaux car il faut un certain temps pour démarrer significativement la nucléation près de la paroi et pour que la couche de glace (plus ou moins compacte) commence à être raclée par les lames situées à un millimètre de la paroi.

On observe, suivant l'essai vers 280s, 350s et 420s, une chute brutale du nombre de comptes. On attribue cela au non renouvellement du fluide sur la fenêtre de la sonde qui a du mal à se faire lorsque la fraction massique de glace devient importante : la glace se colle sur la sonde FBRM.

La répétabilité des essais est relativement bonne jusqu'à environ 200s. Le nombre de comptes initial varie un peu d'un essai à l'autre car il est difficile dans l'étape de stabilisation d'ensemencer exactement avec la même quantité de sorbet. Vers 80 secondes, pour l'un des essais, la température diminue plus rapidement et conjointement le nombre de compte augmente plus rapidement. Ceci pourrait correspondre à une augmentation momentanée du transfert thermique à la paroi. Ce type de comportement a été observé dans un ECSR pilote par Ben Lakdhar (1998) qui l'attribue à un détachement aléatoire de la couche de glace d'un millimètre qui peut se former

entre la paroi et les lames. Vers 200s les évolutions thermiques des 3 essais commencent à être significativement différentes (avec la même tendance que décrit précédemment). L'observation visuelle montre que plus la fraction de glace est grande, plus l'écoulement est 'perturbé' ce qui influe sur les transferts et le mélange radial et finalement l'évolution de la température mesurée. Pour s'affranchir en partie de cette variabilité, nous présenterons les évolutions du nombre de comptes (Figure V-3) plutôt en fonction de la température que du temps. Nous indiquons également la fraction massique de glace que l'on aurait à l'équilibre pour la température mesurée. Nous remarquons sur cette figure, que pour une concentration initiale de sucre de 30%, la sonde FBRM permet une mesure dans l'ECSR jusqu'à une température de  $-5^{\circ}\text{C}$  environ, soit environ 28% de glace.

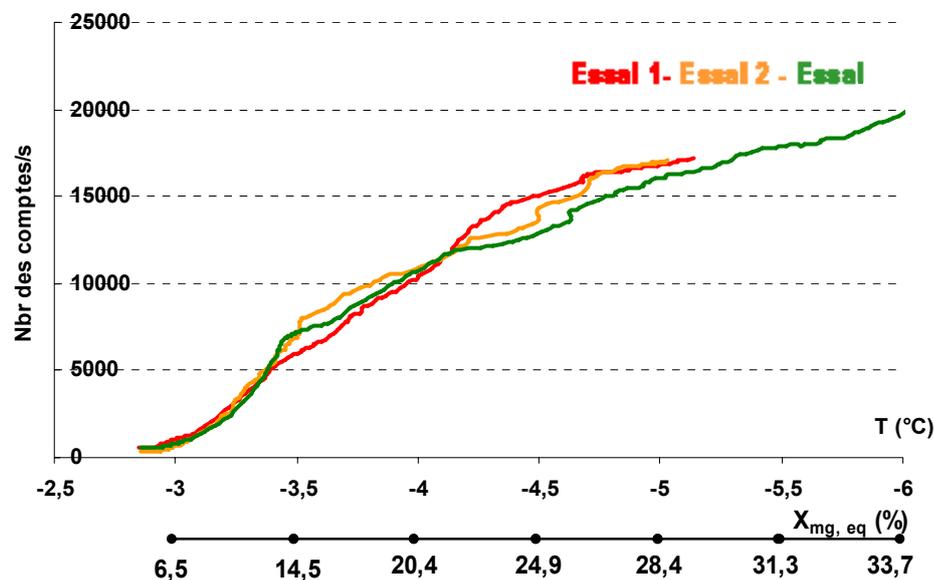


Figure V-3. Evolution du nombre de comptes par seconde lors de la congélation d'une solution de sucre (30%) dans les conditions de référence ( $T_b = -20^{\circ}\text{C}$ ,  $N_{rac} = 300$  tr/min) en fonction de la température et de la fraction correspondante en glace à l'équilibre ( $X_{mg,eq}$ ).

Les figures ci-dessous (Figure V-4 et Figure V-5) montrent l'évolution des moyennes simples et pondérées des tailles de cordes. Après un palier initial de 40 secondes (durée assez répétable et égale au palier initial du nombre de comptes), les moyennes des différents essais diminuent et atteignent un second palier avant d'augmenter brutalement. Le palier initial caractérise la taille des cristaux produits suite à l'ensemencement et à la stabilisation secondaire qui s'en suit. La diminution des moyennes de cordes peut s'expliquer par le fait qu'au fur et à mesure que la température diminue, il y a apparition (par nucléation, raclage) de nouveaux cristaux de tailles inférieures à la taille initiale. Ces nouveaux cristaux croissent mais leur croissance est sans doute équilibrée par l'attrition et/ou la fonte puisqu'on tend vers un palier. L'augmentation brutale des moyennes de cordes intervient conjointement à la diminution brutale

du nombre de comptes. Les cristaux de glace qui se collent sur la sonde s'agglomèrent sans doute ce qui augmente la taille moyenne de corde et diminue le nombre de comptes. Nous avons décidé d'arrêter par la suite l'analyse des résultats FBRM à partir du début de la chute brutale du nombre de comptes.

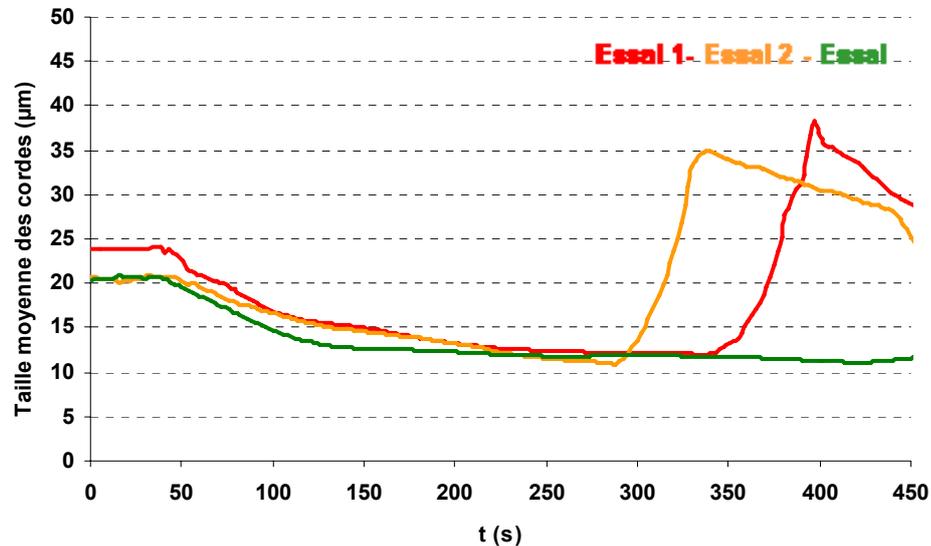


Figure V-4. Evolution de la taille moyenne des cordes lors de la congélation d'une solution de sucre (30%) dans les conditions de référence ( $T_b = -20^\circ\text{C}$ ,  $N_{rac} = 300$  tr/min).

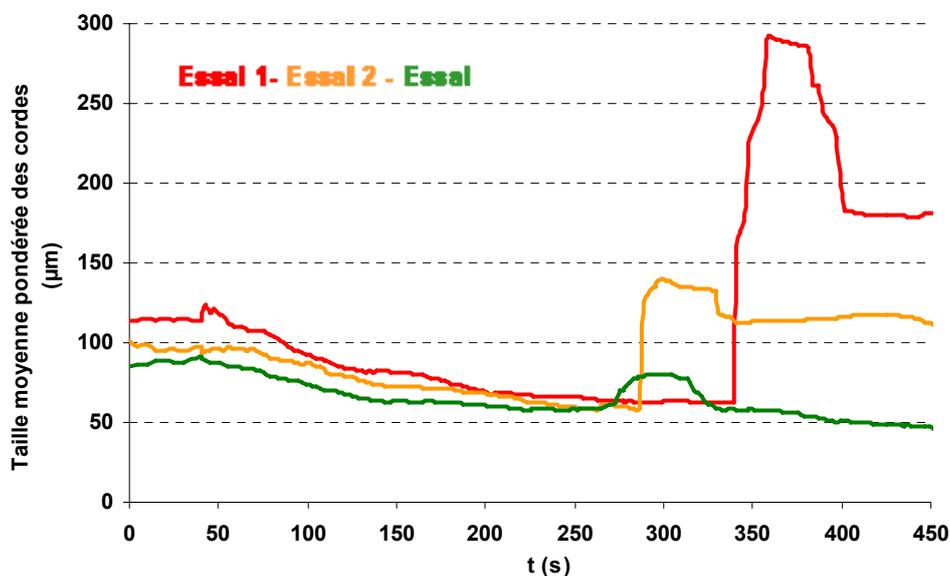
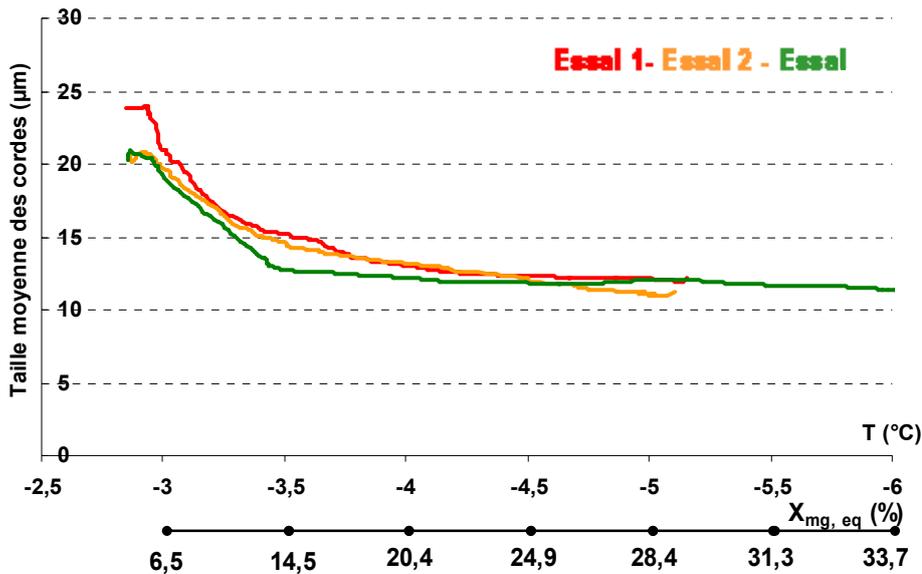


Figure V-5. Evolution de la taille moyenne pondérée des cordes lors de la congélation d'une solution de sucre (30%) dans les conditions de référence ( $T_b = -20^\circ\text{C}$ ,  $N_{rac} = 300$  tr/min).

Les deux types de moyenne suivent les mêmes tendances. La moyenne pondérée donne plus d'importance aux plus gros cristaux. Cette moyenne est très sensible à la détection de quelques cordes comprises entre 100 et 1000 microns qui sont sans doute des agrégats. Ceci rend l'évolution

de cette moyenne moins répétable. Dans la suite nous ne présenterons donc plus que la moyenne simple.

La Figure V-6 montre l'évolution de la taille moyenne des cordes en fonction de la température (en s'arrêtant lorsqu'il y a une brusque chute du nombre de comptes correspondant au non renouvellement du fluide sur la sonde). Cette figure montre la répétabilité des comportements et résultats obtenus.



**Figure V-6. Evolution de la taille moyenne des cordes lors de la congélation d'une solution de sucre (30%) dans les conditions de référence ( $T_b = -20^\circ\text{C}$ ,  $N_{rac} = 300$  tr/min) en fonction de la température et de la fraction correspondante en glace à l'équilibre.**

La distribution des tailles de corde est enregistrée tous les deux secondes. Ceci représente une très grande quantité d'information. Nous avons choisi de représenter ces distributions uniquement à des instants où la température mesurée atteint certaines valeurs.

Ce choix a été fait pour différentes raisons : il permet de s'affranchir en partie de la variabilité des transferts thermiques pour des essais FBRM effectués dans les mêmes conditions, il permet de comparer des distributions de tailles pour des conditions de fonctionnement (vitesse de raclage, température du bain) différentes avec à peu près la même fraction de glace (on se base sur la fraction de glace que l'on aurait à l'équilibre pour la température considérée), il permet de confronter des résultats FBRM avec des mesures de couples effectuées dans les mêmes conditions de fonctionnement bien que la sonde FBRM et le mobile de mesure du couple ne perturbent pas de la même façon les transferts, l'écoulement et la cristallisation dans l'échangeur. La Figure V-7

présente la distribution de tailles de cordes entre 1 et 1000  $\mu\text{m}$  (la totalité des 90 classes) à  $-2,85^\circ\text{C}$  (juste au début du refroidissement), à  $-4^\circ\text{C}$  et  $-5^\circ\text{C}$ . Nous rappelons que nous présentons dans cette étude les résultats de trois essais à l'aide de trois couleurs différentes.

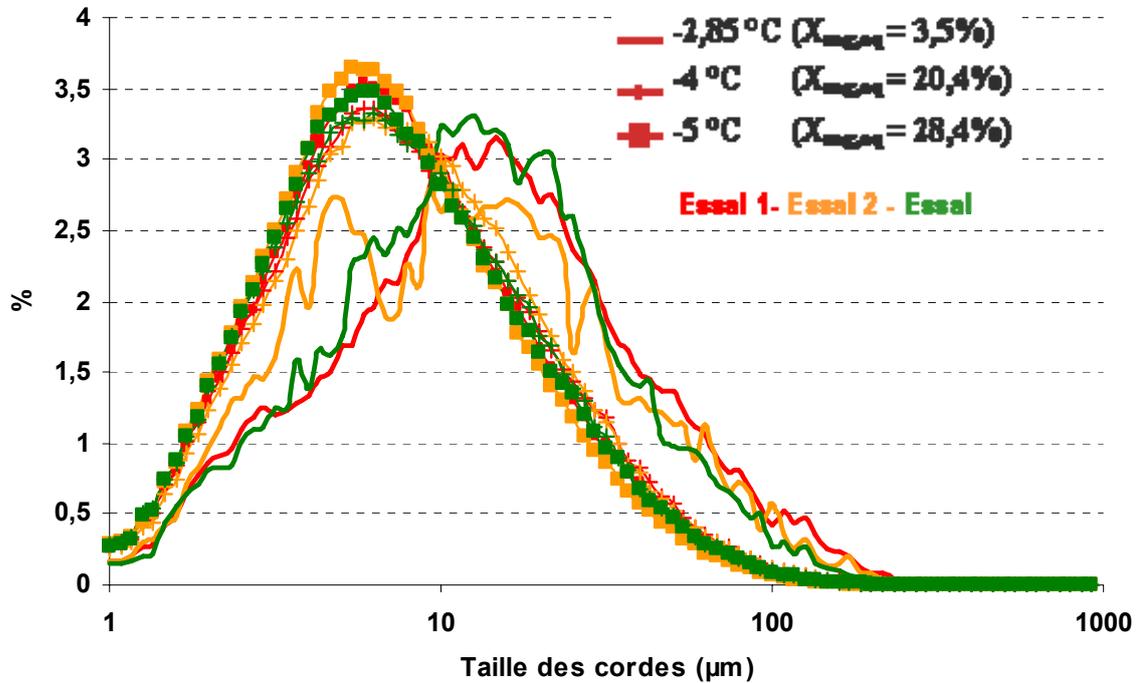


Figure V-7. Evolution de la distribution des tailles des cordes lors de la congélation dans les conditions de référence ( $T_b = -20^\circ\text{C}$ ,  $N_{rac} = 300$  tr/min).

La distribution des tailles des cordes se décale vers la gauche entre le début de la congélation ( $-2,85^\circ\text{C}$ ) et lorsque la température mesurée atteint  $-5^\circ\text{C}$  ( $X_{mg,eq} \sim 28,5\%$ ). Les différences entre les distributions des tailles des cordes entre  $-4$  et  $-5^\circ\text{C}$  est très légère. Ce résultat est conforme à celui de la taille moyenne qui diminue au début pour atteindre un palier.

La distribution initiale est assez variable d'un essai à l'autre à cause de la reproductibilité de l'ensemencement. Mais à  $-4$  et  $-5^\circ\text{C}$ , les résultats sont assez reproductibles et la distribution est à peu près log-normale. On aurait pu s'attendre à une distribution bimodale : cristaux initialement présents ayant éventuellement grossi et cristaux nouvellement formés plus petites. Mais il semble que dès  $-4^\circ\text{C}$ , les cristaux initialement présents représentent une part négligeable des cristaux détectés.

### **V.1.4 Conclusion**

La sonde FBRM donne des indications sur l'évolution du nombre de cristaux et de leur taille moyenne jusqu'à une fraction massique de glace d'environ 30%. Au cours de la congélation, le nombre de comptes augmente ce qui traduit l'apparition de nouveaux cristaux (nucléation, raclage, attrition). La taille moyenne des cordes décroît jusqu'à un palier, ce qui semble traduire un équilibre entre croissance et attrition/fonte.

Nous avons vu que les mesures n'étaient pas parfaitement reproductibles, les écarts entre essais se creusent surtout lorsque la fraction de glace devient importante. Pour la suite et en vue de caractériser les effets des différents paramètres évoqués, les résultats seront parfois présentés comme moyenne de trois essais (avec des barres caractérisant les écarts types).

## **V.2 INFLUENCE DE LA TEMPERATURE DU FLUIDE FRIGOPORTEUR**

La température de la consigne du bain de fluide frigopporteur ( $T_b$ ) qui refroidit l'ECSR a été variée pour étudier son influence sur la cristallisation. Trois températures ont été étudiées : -10, -20 et -30°C. La vitesse des racleurs a été fixée à 300 tr/min. Les solutions congelées sont à 30% de sucre.

### **V.2.1 Influence attendue a priori de la température du fluide frigopporteur sur les phénomènes**

Pour une température de fluide frigopporteur plus basse, la température de paroi diminuera plus rapidement et atteindra des valeurs plus basses. On s'attend donc, notamment près de la paroi, à un sous-refroidissement plus important. Ceci devrait accélérer à la fois la nucléation et la croissance. Néanmoins, la résistance à la diffusion (de l'eau vers la surface des cristaux) prend a priori plus d'importance et on s'attend à avoir davantage de petits cristaux pour un refroidissement plus rapide.

### V.2.2 Influence attendue de la température du fluide frigoporteur sur les variables mesurées

Pour une température de fluide frigoporteur plus basse, la température mesurée près du centre devrait baisser plus rapidement et atteindre des valeurs plus basses. Le nombre de comptes devrait augmenter plus rapidement. La taille moyenne des cordes devrait être plus faible une fois estompée l'influence des cristaux présents initialement.

### V.2.3 Influence observée et interprétations

La figure V-8 montre l'évolution de la température du fluide frigoporteur à l'entrée et à la sortie de l'échangeur ainsi que la température de paroi pour différentes températures du bain de fluide frigoporteur (les courbes représentent la moyenne de 3 essais et les barres l'écart type). Plus la température du bain est faible, plus celle de la paroi décroît rapidement.

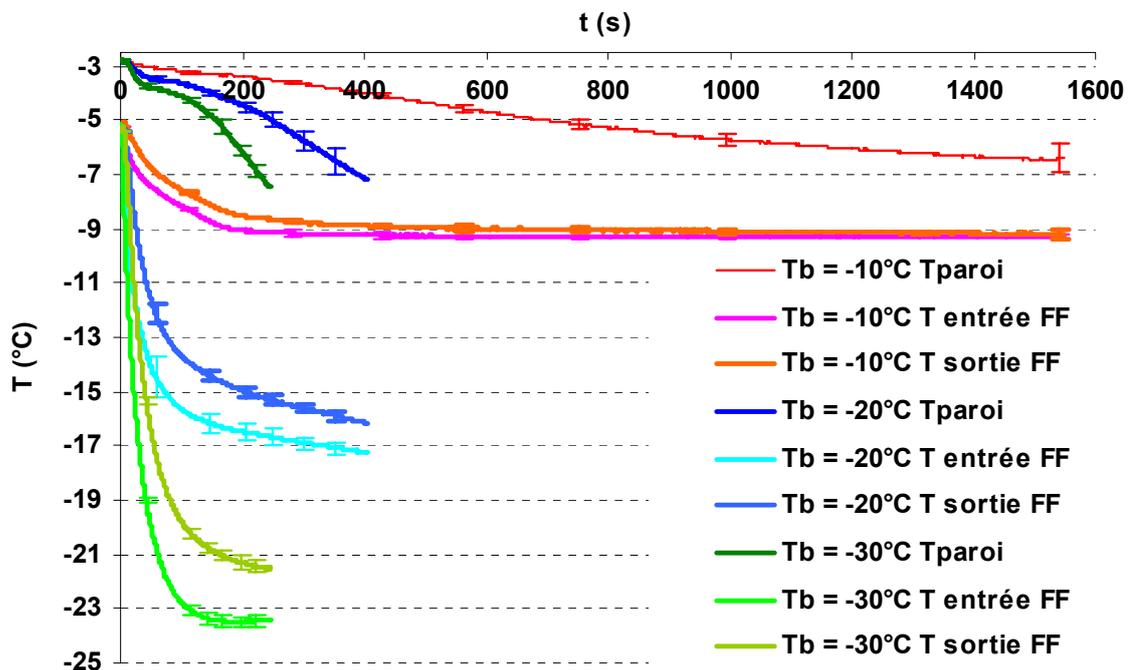


Figure V-8. Evolution de la température du fluide frigoporteur à l'entrée et à la sortie de l'ECSR et de la température de paroi pour différentes températures du fluide frigoporteur lors de la congélation d'une solution à 30% de sucre à une vitesse de raclage de 300 tr/min.

La figure V-9 montre les évolutions de la température de paroi et de la température du sorbet mesurée près du centre.

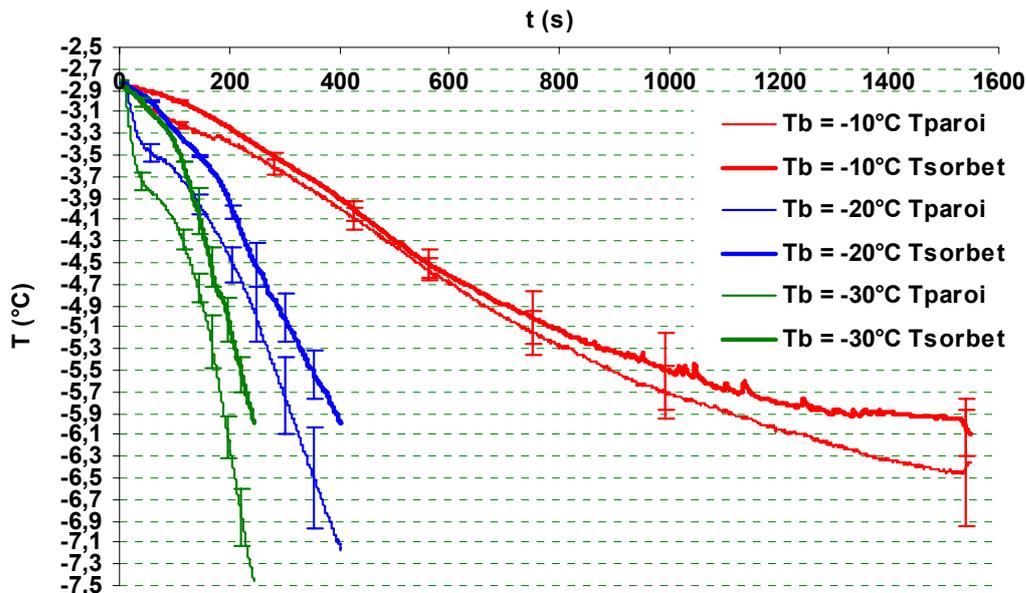


Figure V-9. Evolution de la température de paroi et du sorbet à différentes températures du bain lors de la congélation d'une solution à 30% de sucre à une vitesse de raclage de 300 tr/min.

Nous vérifions ainsi que lorsque la température du fluide frigoporteur diminue, la température de paroi baisse plus rapidement et atteint des niveaux inférieurs pendant que l'écart entre la température de paroi et celle du produit augmente.

La figure V-10 montre l'évolution du nombre de comptes pour différentes températures du bain (les courbes représentent la moyenne de 3 essais et les barres l'écart type).

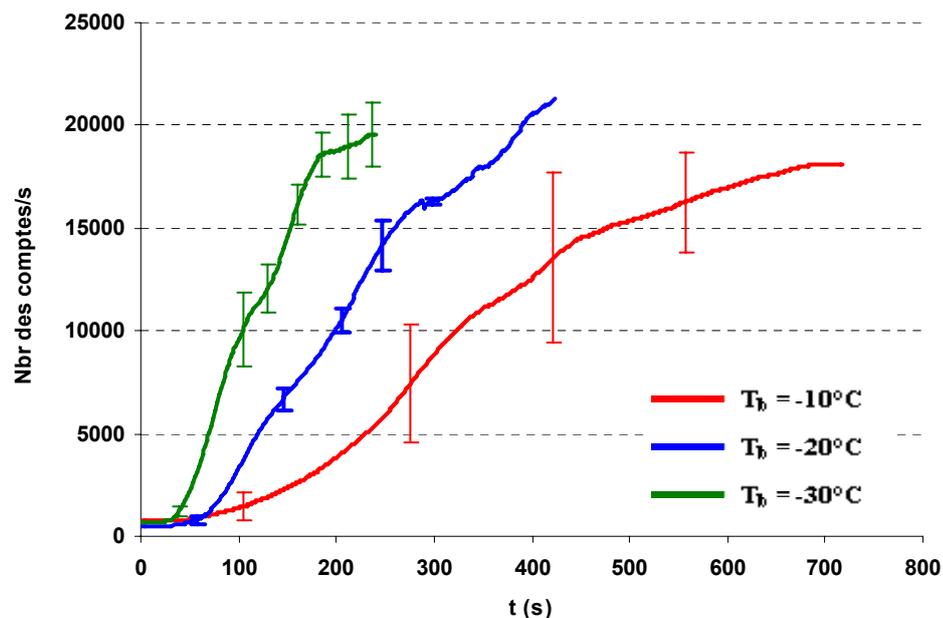
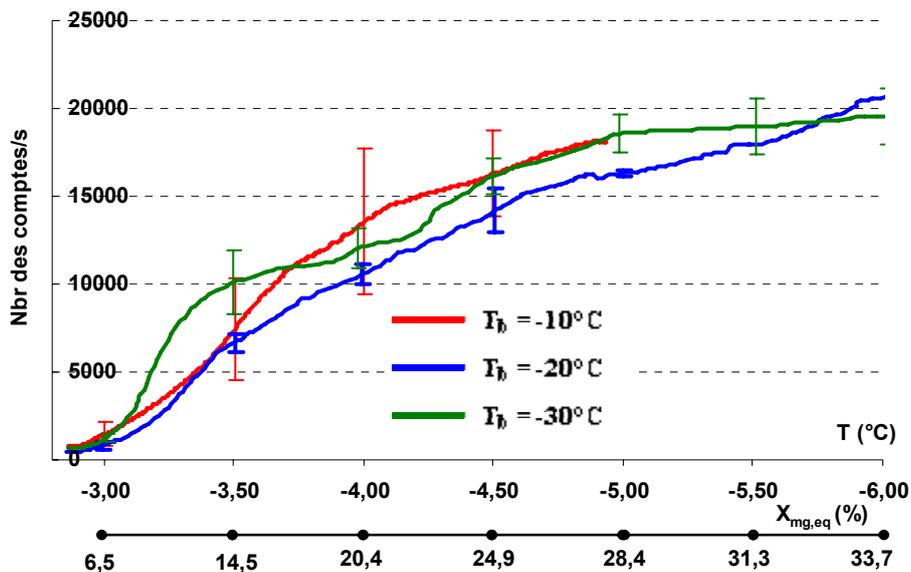


Figure V-10. Evolution du nombre des comptes en fonction du temps à différentes températures du bain lors de la congélation d'une solution à 30% de sucre à une vitesse de raclage de 300 tr/min.

Comme attendu, après un palier, le nombre des comptes augmente d'autant plus rapidement que la température de refroidissement est faible car plus la température de paroi est faible, plus on produit de nouveaux cristaux. Le palier semble d'autant plus long que la température du bain de refroidissement est élevée. Cela est peut-être lié au fait qu'il faut plus de temps pour qu'un nombre significatif de nouveaux cristaux soient formés près de la paroi (sous refroidissement plus faible) ou qu'il faut plus de temps pour que la couche de glace formée à la paroi commence à être raclée par les lames distantes de 1mm (flux de chaleur échangée par la paroi plus faible). On observe de grands écarts types entre essais pour une température de bain de  $-10^{\circ}\text{C}$ . Dans ce cas, le refroidissement est plus lent et la sursaturation plus faible. De faibles différences sur l'évolution de la température de paroi d'un essai à l'autre peuvent donc dans ce cas avoir des effets plus importants sur les différents phénomènes (nucléation, fonte, croissance et agrégation) qui influent sur l'évolution du nombre de cristaux.

La figure V-11 montre l'évolution du nombre de comptes en fonction de la température. La figure indique également la fraction de glace que l'on aurait à l'équilibre à ces températures.

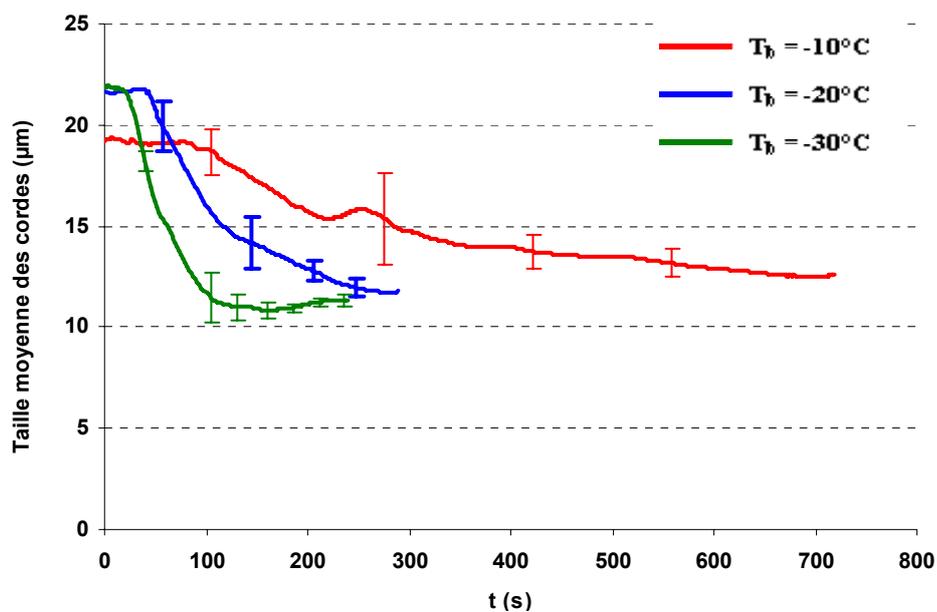


**Figure V-11. Evolution du nombre de comptes en fonction de la température du sorbet à différentes températures du bain lors de la congélation d'une solution à 30% de sucre à une vitesse de raclage de 300 tr/min.**

On observe que les courbes sont assez regroupées. La variabilité due aux différences de température de fluide frigoporteur est du même ordre que l'écart type entre essais réalisés dans les mêmes conditions. Ceci montre que le nombre de cristaux (détectés par la sonde) est essentiellement fonction de la température atteinte. Cela pourrait s'expliquer par le fait que l'on est

proche de l'équilibre, la fraction de glace est alors directement liée à la température du sorbet, et que la taille des cristaux varie peu en fonction des conditions opératoires, le nombre de cristaux est alors directement lié à la fraction de glace.

La figure V-12 montre l'évolution de la taille moyenne des cordes en fonction du temps. On observe dans tous les cas, qu'après un premier palier, la taille moyenne décroît et semble tendre vers un second palier. Comme pour le nombre de compte, le premier palier est d'autant plus long que la température du bain de refroidissement est élevée. Cela semble confirmer l'hypothèse émise sur la durée nécessaire pour former/racler de nouveaux cristaux près de la paroi. La taille moyenne des cordes décroît d'autant plus rapidement que la température de refroidissement est basse car plus vite on forme de nouveaux cristaux plus vite le poids relatif des cristaux plus gros initialement présents diminue.



**Figure V-12. Evolution de la taille moyenne des cordes en fonction du temps à différentes températures du bain lors de la congélation d'une solution à 30% de sucre à une vitesse de raclage de 300 tr/min.**

La figure V-13 montre l'évolution de la taille moyenne des cordes en fonction de la température (et de la fraction de glace à l'équilibre correspondante).

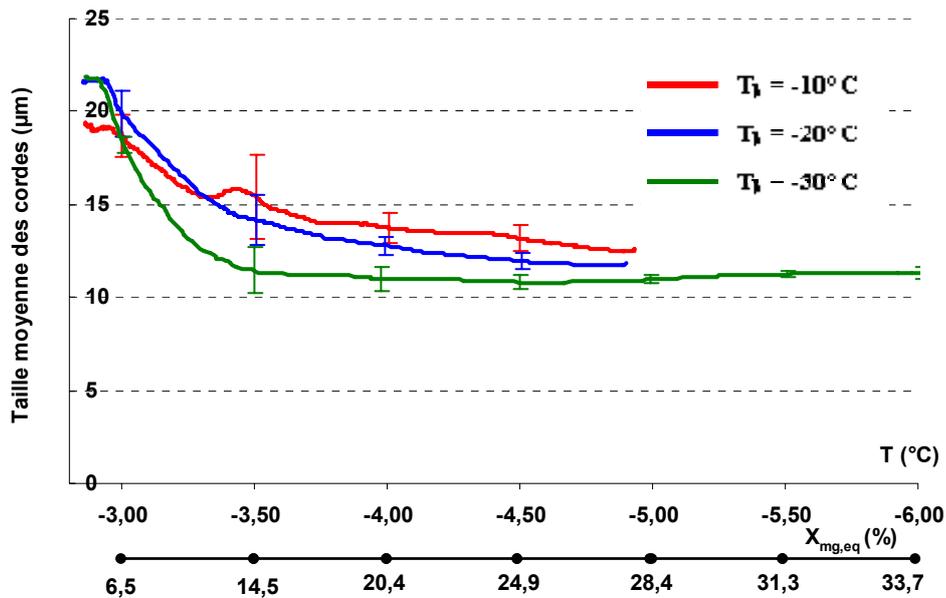


Figure V-13. Evolution de la taille moyenne des cordes en fonction de la température du sorbet à différentes températures du bain lors de la congélation d'une solution à 30% de sucre à une vitesse de raclage de 300 tr/min.

Le palier et la décroissance se font environ sur les mêmes plages de température (palier jusqu'à environ  $-3^{\circ}\text{C}$ , décroissance importante entre  $-3$  et  $-3,5^{\circ}\text{C}$ ) mais la taille moyenne de corde varie significativement en fonction de la température de refroidissement lorsque la température mesurée est inférieure à  $-3,5^{\circ}\text{C}$  (soit des fractions de glaces typiquement supérieures à 15%).

Nous vérifions cette tendance sur les diagrammes suivants présentant la taille moyenne des cordes en fonction de la température du bain, respectivement à  $T = -4^{\circ}\text{C}$  (A) ;  $-4,5^{\circ}\text{C}$  (B) et  $-5^{\circ}\text{C}$  (C).

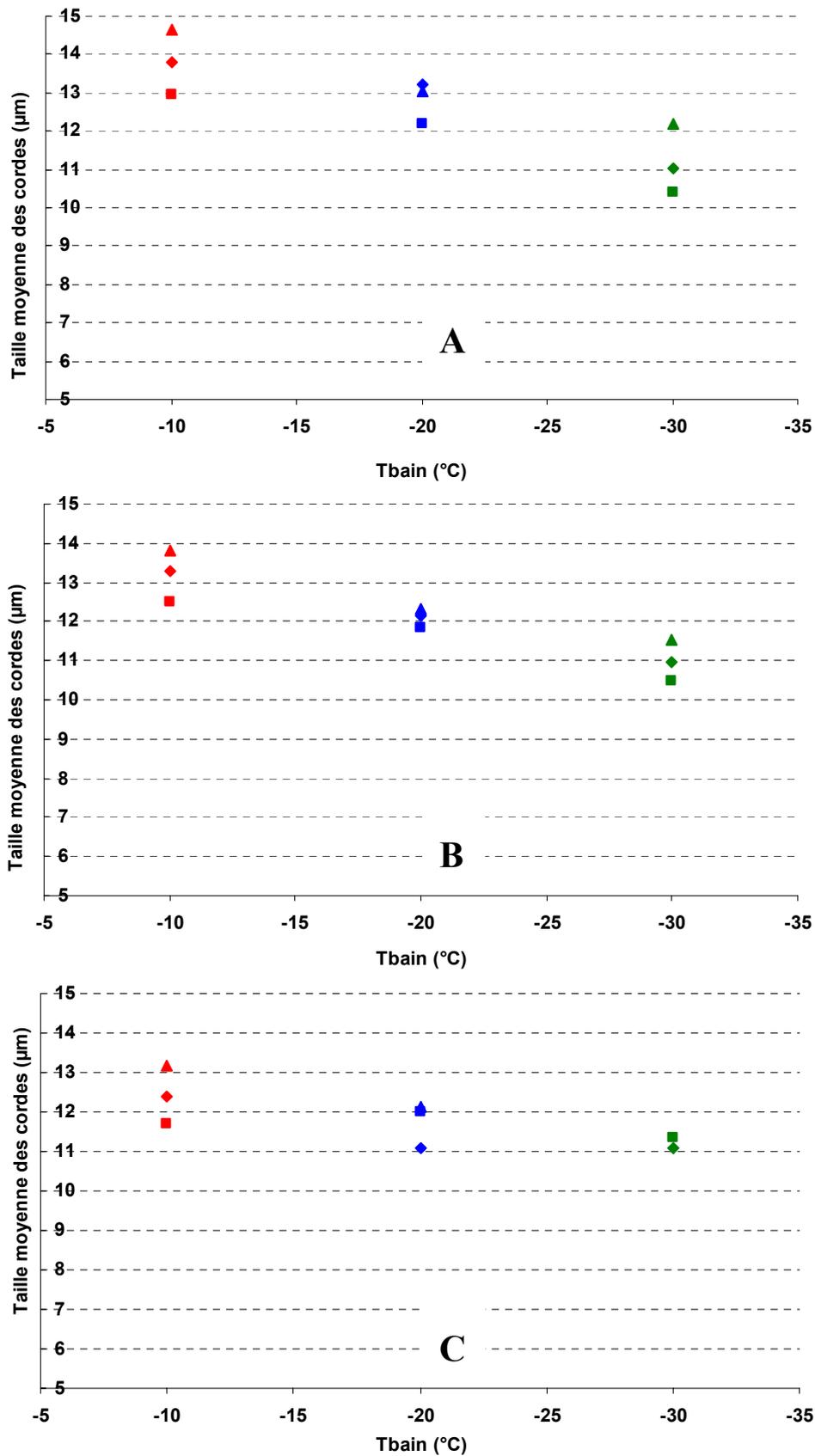


Figure V-14. Comparaison de la taille moyenne des cordes en fonction de la température du bain de refroidissement ( $T_b$ ) : à  $T = -4^\circ\text{C}/X_{\text{mg,eq}} = 20,4\%$  (A),  $T = -4,5^\circ\text{C}/X_{\text{mg,eq}} = 24,9\%$  (B) et à  $T = -5^\circ\text{C}/X_{\text{mg,eq}} = 28,4\%$ (C) (Solution à 30% de sucre, vitesse de raclage de 300 tr/min).

Ainsi, à une température donnée (inférieure à  $-3,5^{\circ}\text{C}$ ), comme attendu la taille moyenne décroît lorsque  $T_b$  diminue. Un refroidissement plus rapide conduit donc à des cristaux plus petits.

**Remarque :** Ceci est en contradiction apparente avec l'évolution du nombre de compte (figure V-11) qui montrait qu'à une température de sorbet donnée (mesurée près du centre de l'échangeur) le nombre de compte ne varie pratiquement pas en fonction de la température de refroidissement. En effet, si l'on admet que l'on est proche de l'équilibre thermodynamique, à une température de sorbet donnée correspond environ une certaine fraction de glace. Or pour une fraction de glace donnée, plus les cristaux sont petits plus ils sont nombreux.

Cette contradiction apparente est peut être due au fait que la fraction de glace est plus éloignée de celle d'équilibre lorsque le refroidissement est plus rapide. Elle peut également être due au fait que le nombre de comptes n'est pas directement proportionnel au nombre de cristaux par mètre cube. On peut notamment se demander si la profondeur sur laquelle les particules sont détectées par la sonde ne dépend pas de la taille de ces particules. A l'image de la différence de visibilité par temps de pluie (grosses gouttes) ou de brouillard (gouttelettes), la sonde 'voit' peut-être moins loin, à fraction de glace donnée, en présence de petits cristaux qu'en présence de gros cristaux.

La figure V-15 montre les distributions de tailles des cordes respectivement à  $T = -4^{\circ}\text{C}$  ( $X_{\text{mg,eq}} = 20,4\%$ ), à  $T = -4,5^{\circ}\text{C}$  ( $X_{\text{mg,eq}} = 24,9\%$ ) et à  $-5^{\circ}\text{C}$  ( $X_{\text{mg,eq}} = 28,4\%$ ). On observe qu'en moyenne, les tailles de cordes sont légèrement plus petites lorsque la température de refroidissement est plus basse. La distribution reste toujours similaire (à peu près log-normale) et la dispersion diminue aussi légèrement lorsque la température de refroidissement du bain est plus faible.

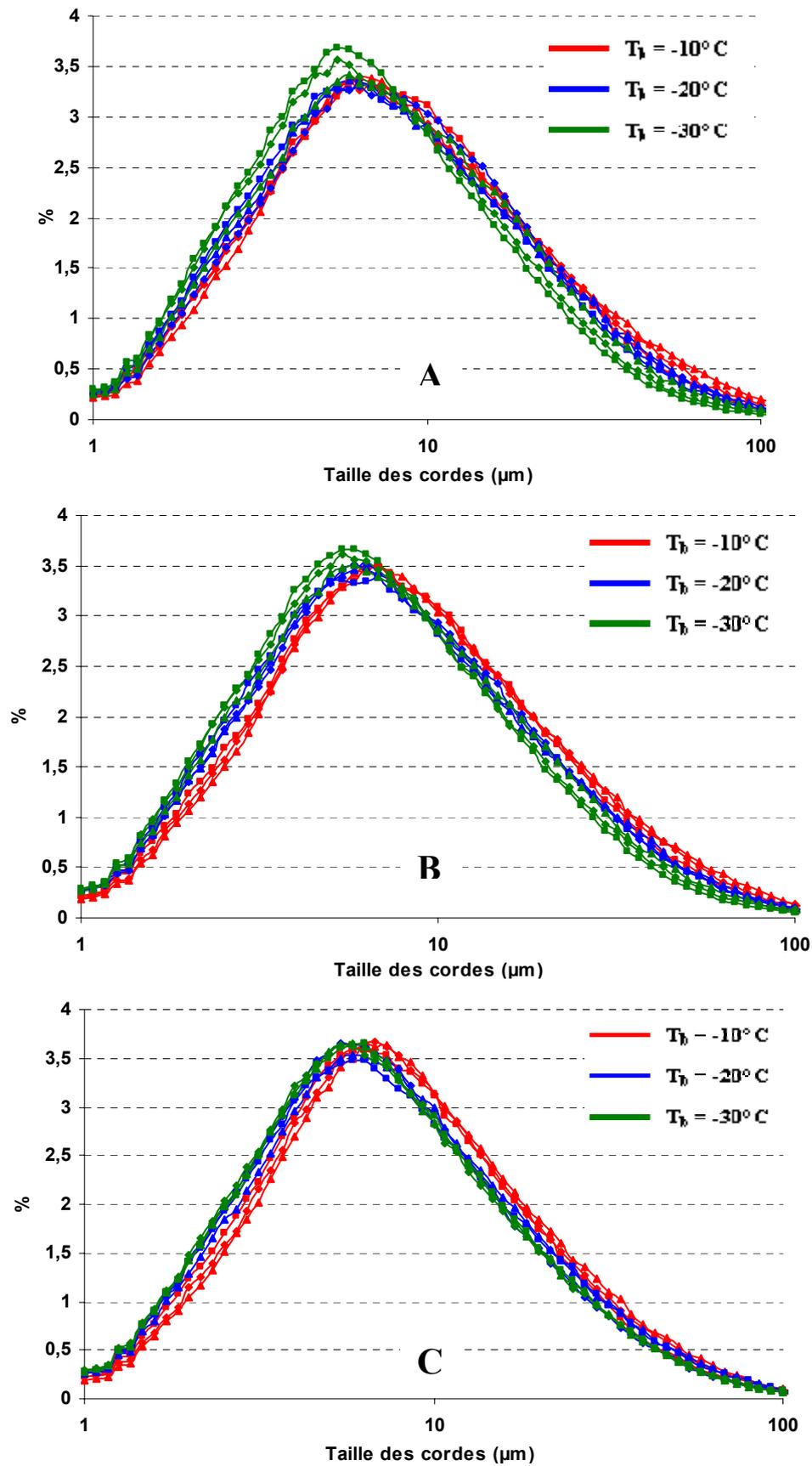


Figure V-15. Comparaison de la distribution des tailles des cordes en fonction de la température du bain de refroidissement ( $T_b$ ) : à  $T = -4^\circ\text{C} / X_{mg,eq} = 20,4\%$  (A),  $T = -4,5^\circ\text{C} / X_{mg,eq} = 24,9\%$  (B) et à  $T = -5^\circ\text{C} / X_{mg,eq} = 28,4\%$  (C).

Afin de vérifier cette tendance, nous avons calculé la moyenne et l'écart type correspondant aux différents essais aux mêmes températures que la figure V-15. Les résultats sont présentés sur le tableau suivant (Tableau V.1).

Tableau V.1. Moyenne et écart type des distributions de tailles de cordes (en  $\mu\text{m}$ ) à  $T = -4^\circ$  ;  $-4,5^\circ\text{C}$  et  $-5^\circ\text{C}$  en fonction de  $T_b$ .

$T_b$		$T = -4^\circ\text{C}$		$T = -4,5^\circ\text{C}$		$T = -5^\circ\text{C}$	
		Moyenne	Ecart type	Moyenne	Ecart type	Moyenne	Ecart type
<b>-10°C</b>	Essai 1	14,11	25,75	13,28	26,02	12,68	25,91
	Essai 2	12,53	23,97	11,86	23,16	11,68	23,25
	Essai 3	11,73	24,03	11,10	22,83	10,68	21,98
	<b>Moyenne</b>	<b>12,79±2,20</b>	<b>24,58±1,01</b>	<b>12,08±1,11</b>	<b>24,00±1,76</b>	<b>12,79±2,22</b>	<b>24,58±1,03</b>
<b>-20°C</b>	Essai 1	13,29	25,39	12,78	25,60	11,94	25,11
	Essai 2	12,69	25,35	11,69	23,49	10,69	22,15
	Essai 3	10,61	21,99	10,53	21,66	10,68	21,62
	<b>Moyenne</b>	<b>12,20±1,40</b>	<b>24,25±1,95</b>	<b>11,67±1,13</b>	<b>23,58±1,97</b>	<b>11,11±0,73</b>	<b>22,96±1,88</b>
<b>-30°C</b>	Essai 1	12,44	25,46	12,04	25,14	11,25	24,31
	Essai 2	11,75	23,44	11,42	22,73	11,56	22,58
	Essai 3	9,98	21,33	10,08	21,39	10,85	22,16
	<b>Moyenne</b>	<b>11,39±1,26</b>	<b>23,41±1,07</b>	<b>11,18±1,00</b>	<b>23,08±1,90</b>	<b>11,22±0,35</b>	<b>23,01±1,14</b>

Nous vérifions qu'en effet, la diminution de la température moyenne du bain de refroidissement donne des cristaux plus petits.

## V.2.4 Conclusion

Lorsque la température du bain de refroidissement est plus faible, la température du sorbet décroît plus rapidement et le nombre de comptes augmente plus vite. Mais l'évolution du nombre de comptes en fonction de la température de sorbet est presque indépendante de la température du bain.

Une fois qu'on atteint une fraction significative de glace (>15%), la taille moyenne des cordes des cristaux est plus faible lorsque le refroidissement est plus rapide (température de bain plus basse). Quoique cette tendance soit claire, les différences entre les mesures sont légères. Ces

résultats pourraient être confirmés par l'étude d'une température de bain encore plus basse (-40°C par exemple).

### ***V.3 INFLUENCE DE LA VITESSE DE ROTATION DU RACLEUR***

La vitesse du racleur a été variée pour étudier son influence sur la cristallisation. Cinq vitesses ont été étudiées : 25, 50, 100, 300 et 400 tr/min. les solutions congelées sont à 30% de sucre, le bain de refroidissement étant à -20°C. Pour chaque vitesse de rotation, 3 essais ont été effectués sauf à 25 tr/min où seulement deux essais ont pu être exploités.

#### ***V.3.1 Influence attendue a priori de la vitesse de rotation du racleur sur les phénomènes***

Pour une vitesse de rotation du racleur plus importante, les transferts thermiques à la paroi sont améliorés, la température diminue donc plus rapidement et on peut s'attendre à avoir des cristaux plus petits. De ce point de vue, l'augmentation de la vitesse de raclage a des effets similaires à une diminution de la température du bain du fluide frigopporteur. Mais une vitesse de raclage plus élevée a aussi d'autres effets. Le mélange radial est plus efficace. L'arrachement des cristaux de la couche de glace qui se forme éventuellement à la paroi est plus fréquent. L'attrition est a priori plus grande. La dissipation d'énergie mécanique en chaleur augmente ce qui peut conduire à davantage de fonte de cristaux.

#### ***V.3.2 Influence attendue de la vitesse de rotation du racleur sur les variables mesurées***

Pour une vitesse de rotation du racleur plus importante, on s'attend à un retard moins important des variations de la température et du nombre de comptes (mesurés près du centre de l'échangeur) par rapport au début du refroidissement de la paroi (meilleur mélange radial). La température du sorbet devrait diminuer plus rapidement, le nombre de compte devrait augmenter plus rapidement (meilleur transfert thermique). La taille moyenne des cordes devrait baisser (plus d'attrition, plus d'arrachement de petits cristaux, plus de fonte...).

### V.3.3 Influence observée et interprétations

La figure V-16 montre l'évolution de la température du sorbet (près du centre) pour différentes vitesses de raclage. On observe, comme attendu, que la température du sorbet diminue d'autant plus rapidement que la vitesse du racleur est grande. L'évolution de la température à des vitesses de raclage de 25 et 50 tr/min est très différente de celle pour les autres vitesses dont l'évolution est assez proche.

Il est possible qu'au-delà de 300 tr/min la résistance thermique entre la paroi et le sorbet devienne faible devant celle entre le fluide frigoporteur et la paroi. On peut noter enfin que des grands écarts types sont observés à faibles vitesses et au fur et à mesure que la quantité de glace augmente dans la cuve de l'ECSR.

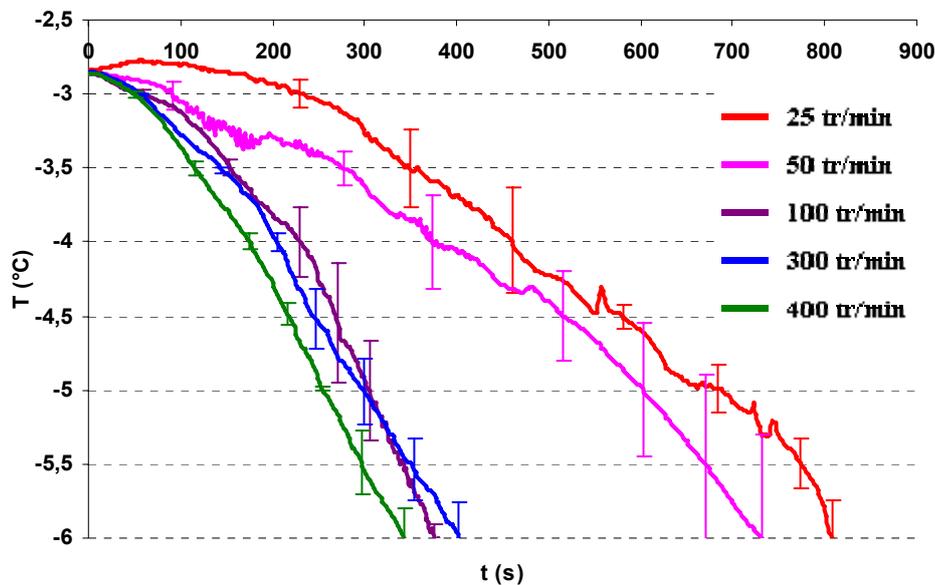


Figure V-16. Evolution de la température du sorbet à différentes vitesses de raclage lors de la congélation d'une solution à 30% de sucre avec  $T_b = -20^\circ\text{C}$ .

La figure V-17 montre l'évolution du nombre de comptes pour différentes vitesses de raclage. Comme attendu, le nombre de comptes croît plus rapidement lorsque la vitesse du racleur est plus élevée.

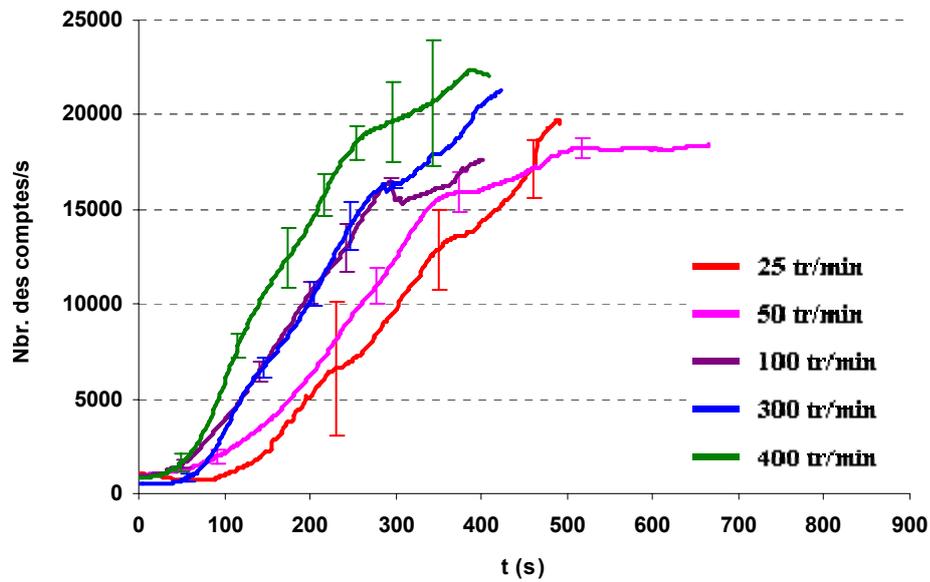


Figure V-17. Evolution du nombre de comptes en fonction du temps à différentes vitesses de raclage lors de la congélation d'une solution à 30% avec  $T_b = -20^\circ\text{C}$ .

La figure V-18 montre la variation du nombre de comptes en fonction de la température du sorbet. Comme ce qui a été observé pour l'influence de la température de refroidissement, on observe pour les vitesses de 100, 300 et 400 tr/min que le nombre de comptes (lié au nombre de cristaux) est essentiellement fonction de la température (liée à la fraction de glace). Mais pour des vitesses de 25 et 50 tr/min, à une température donnée, le nombre des comptes est supérieur à ceux mesurées avec les autres vitesses (l'allure 'chahutée' du diagramme à 50 tr/min est liée à des oscillations des températures lors des essais).

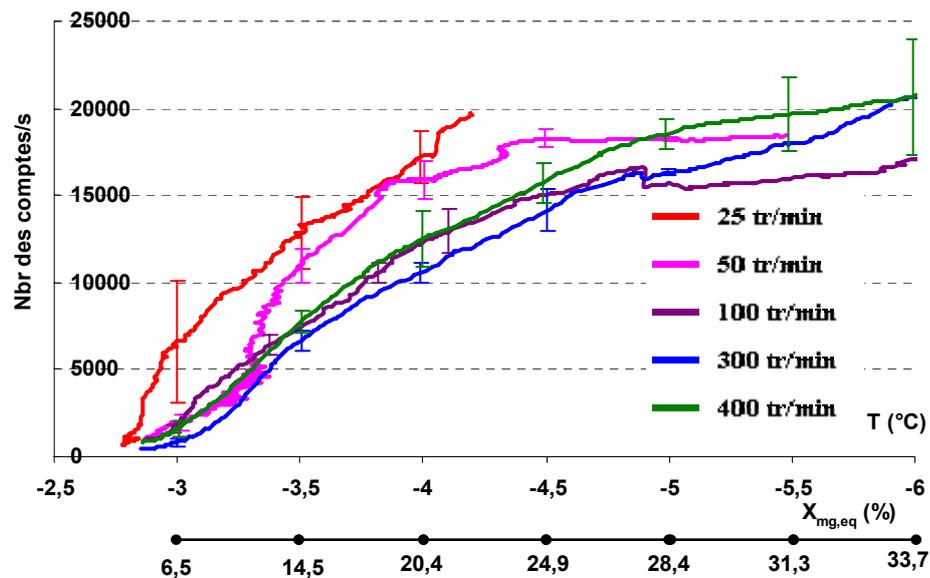


Figure V-18. Evolution du nombre des comptes en fonction de la température à différentes vitesses de raclage lors de la congélation d'une solution à 30% avec  $T_b = -20^\circ\text{C}$ .

Cette tendance est difficile à expliquer. En effet, pour des vitesses de raclage faibles, on s'attend à des cristaux plus gros ; à fraction de glace donnée, les cristaux devraient donc être moins nombreux, alors que l'on observe un nombre de compte plus élevée. Une explication pourrait être qu'à forte vitesse, on a disparition de cristaux par fonte (dissipation d'énergie mécanique en chaleur), donc moins de cristaux. Une autre explication possible est que plus la vitesse des lames (assurant le mélange radial) est faible, moins la température est uniforme dans la cuve et moins la température mesurée (en un point près du centre) est représentative. Enfin, l'explication pourrait être qu'à forte vitesse de rotation le refroidissement est plus rapide, donc l'écart à l'équilibre est plus grand, ce qui fait que la fraction de glace est dans ce cas nettement inférieure à la fraction de glace à l'équilibre alors qu'à faible vitesse de rotation les phénomènes sont plus lents et donc plus proches de l'équilibre.

Cette dernière explication est illustrée par la figure V-19 qui présente le volume qu'occuperaient des sphères de diamètres égaux aux cordes mesurées à une température de  $-4^{\circ}\text{C}$ . A cette température, le volume de glace détecté par la sonde, lié à la fraction de glace, est d'autant plus faible que la vitesse de raclage est grande ce qui pourrait être dû à un plus grand écart à l'équilibre.

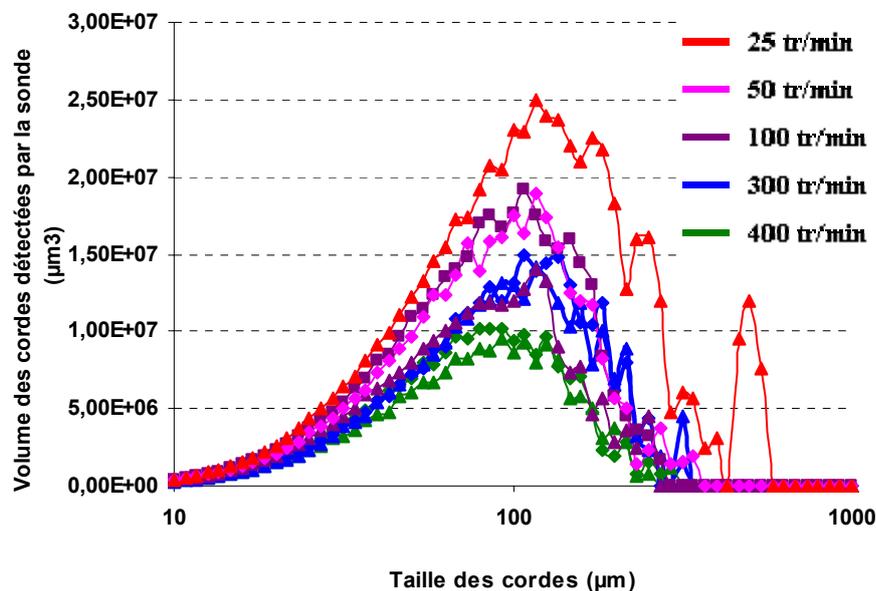


Figure V-19. Distribution des volumes qu'occuperaient des sphères de diamètres égaux aux cordes mesurées à  $T = -4^{\circ}\text{C}$  ( $X_{\text{mg,eq}} = 20,4 \%$ ) (Solution de sucre à 30%,  $T_b = -20^{\circ}\text{C}$ ).

La figure V-20 montre l'évolution de la taille moyenne des cordes pour différentes vitesses de raclage. La taille moyenne initiale est différente, on attribue cela à de légères différences dans l'ensemencement. Après un premier palier, comme attendu, la taille moyenne des cordes diminue

d'autant plus vite que la vitesse de raclage est grande, et tend vers un second palier. Les fluctuations au début des essais à 25 tr/min, reflètent des 'irrégularités' d'écoulement qui ont été observées visuellement à faible vitesse de rotation des lames.

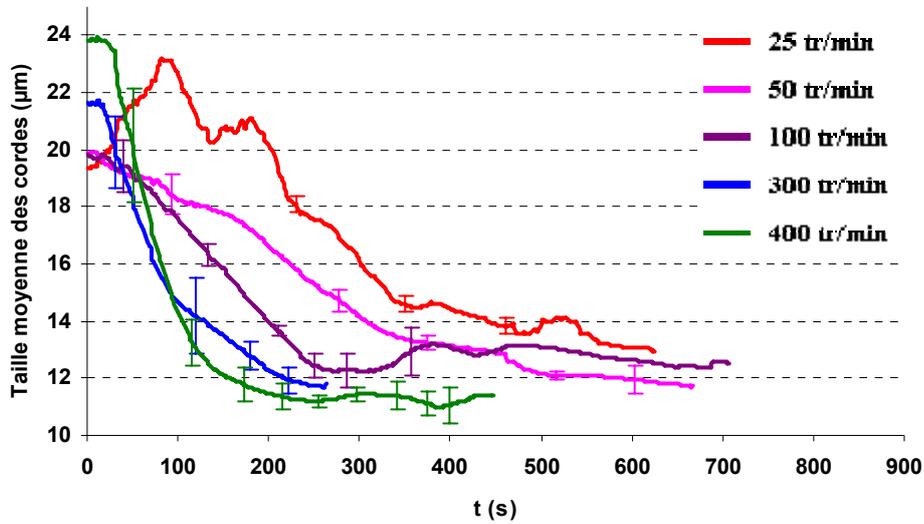


Figure V-20. Evolution de la taille moyenne des cordes en fonction du temps à différentes vitesses de raclage lors de la congélation d'une solution à 30% avec  $T_b = -20^\circ\text{C}$ .

La taille moyenne des cordes au niveau du second palier est d'autant plus faible que la vitesse de raclage est grande. En effet, si l'on augmente la vitesse de raclage, il y a plus de cristaux qui migrent de la paroi vers l'intérieur de la cuve. A partir de ces cristaux la nucléation secondaire et l'attrition peut avoir lieu et par conséquent de nouveaux petits cristaux peuvent apparaître. Par ailleurs, la dissipation d'énergie mécanique en chaleur augmente, ce qui peut entraîner une fonte de cristaux qui se traduit par une diminution de taille moyenne à vitesse élevée de raclage.

La figure V-21 montre la taille moyenne des cordes en fonction de la température mesurée et de la fraction de glace à l'équilibre à cette température. L'allure de décroissance est à peu près la même quelle que soit la vitesse de raclage. Ceci laisse à penser que la fraction de glace a une forte influence sur les phénomènes qui contrôlent la taille des cristaux, on sait que c'est le cas notamment pour la nucléation secondaire et l'attrition.

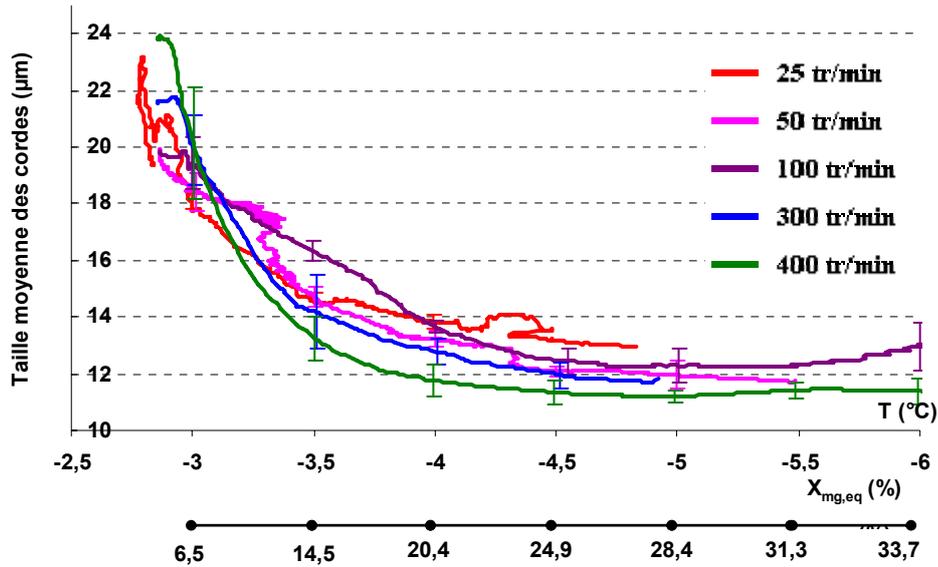


Figure V-21. Evolution de la taille moyenne des cordes en fonction de la température du sorbet à différentes vitesses de raclage lors de la congélation d'une solution à 30% avec  $T_b = -20^\circ\text{C}$ .

Les diagrammes suivants (figure V-22) présentent la taille moyenne des cordes en fonction de la vitesse de raclage, respectivement à  $T = -4^\circ\text{C}$  ( $X_{mg,eq} = 20,4\%$ ), à  $T = -4,5^\circ\text{C}$  ( $X_{mg,eq} = 24,9\%$ ) et  $T = -5^\circ\text{C}$  ( $X_{mg,eq} = 28,4\%$ ) et  $T = -5,5^\circ\text{C}$  ( $X_{mg,eq} = 31,3\%$ ). Ces présentations ont l'avantage de présenter les mesures de chaque essai et non pas de la moyenne. Elles confirment que l'augmentation de la vitesse de raclage favorise la formation de petits cristaux dans l'ECSR.

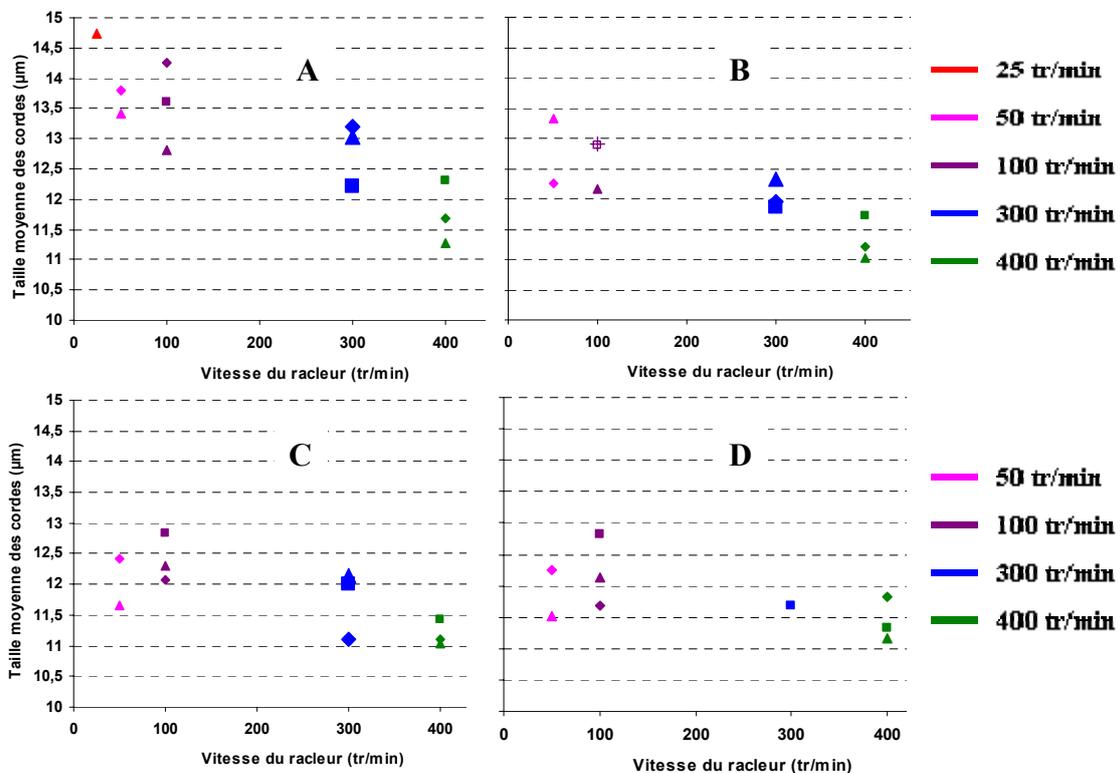


Figure V-22. Comparaison de la taille moyenne des cordes en fonction de la vitesse de raclage lors de la congélation d'une solution à 30% de sucre avec  $T_b = -20^\circ\text{C}$  à différentes températures du sorbet : à  $T = -4^\circ\text{C}$  /  $X_{mg,eq} = 20,4\%$  (A), à  $T = -4,5^\circ\text{C}$  /  $X_{mg,eq} = 24,9\%$  (B), à  $T = -5^\circ\text{C}$  /  $X_{mg,eq} = 28,4\%$  (C) et à  $T = -5,5^\circ\text{C}$  /  $X_{mg,eq} = 31,3\%$  (D).

La figure V-23 montre les distributions des tailles de cordes des cristaux correspondant aux différentes vitesses de raclage, respectivement à  $T = -4^{\circ}\text{C}$  ( $X_{\text{mg,eq}} = 20,4\%$ ),  $T = -4,5^{\circ}\text{C}$  ( $X_{\text{mg,eq}} = 24,9\%$ ),  $T = -5^{\circ}\text{C}$  ( $X_{\text{mg,eq}} = 28,4\%$ ) et  $T = -5,5^{\circ}\text{C}$  ( $X_{\text{mg,eq}} = 31,3\%$ ).

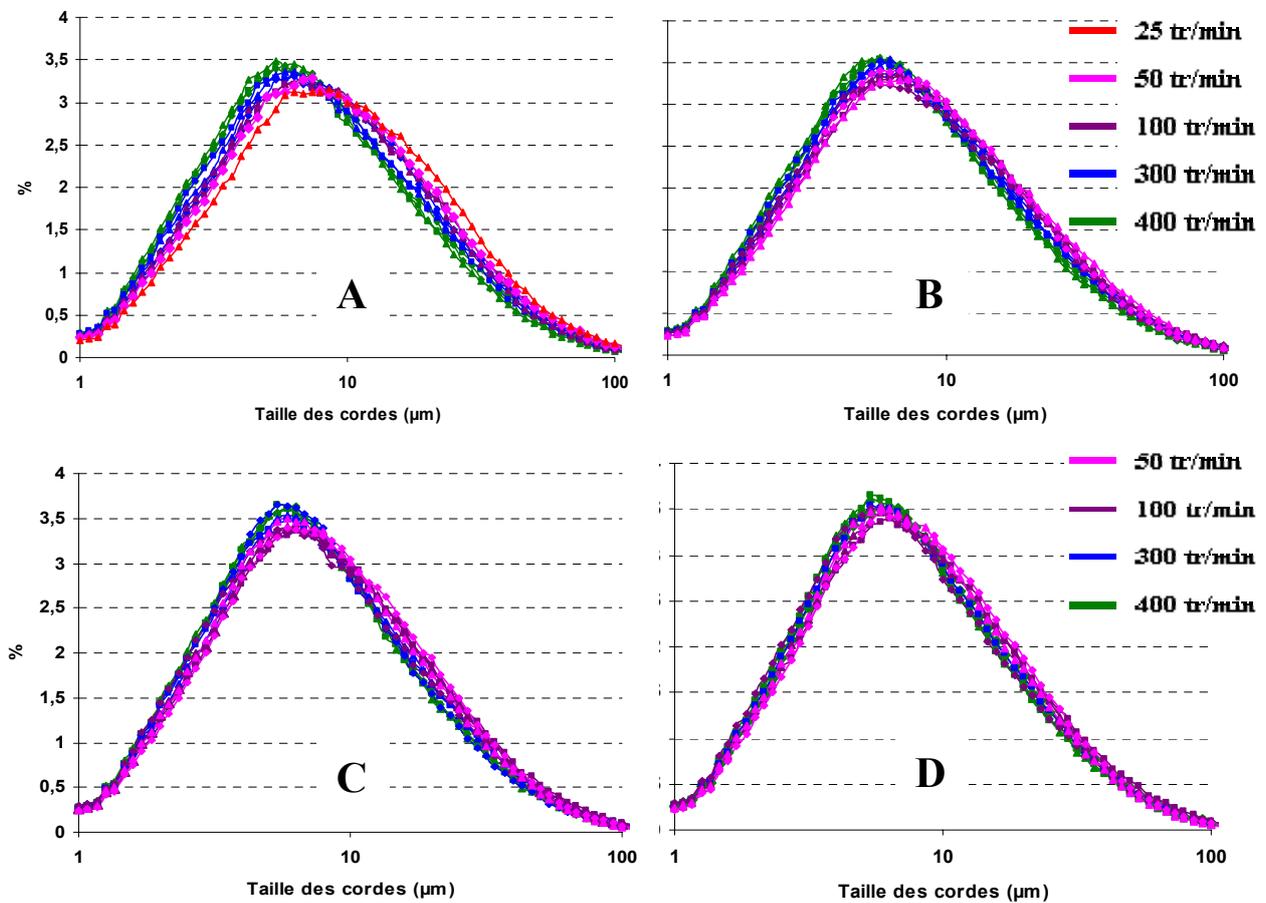


Figure V-23. Comparaison de la distribution des tailles des cordes en fonction de la vitesse de raclage lors de la congélation d'une solution à 30% de sucre avec  $T_b = -20^{\circ}\text{C}$  à différentes températures du sorbet : à  $T = -4^{\circ}\text{C}$  /  $X_{\text{mg,eq}} = 20,4\%$  (A), à  $T = -4,5^{\circ}\text{C}$  /  $X_{\text{mg,eq}} = 24,9\%$  (B), à  $T = -5^{\circ}\text{C}$  /  $X_{\text{mg,eq}} = 28,4\%$  (C) et à  $T = -5,5^{\circ}\text{C}$  /  $X_{\text{mg,eq}} = 31,3\%$  (D).

Les distributions à différentes vitesses sont assez proches. L'effet le plus remarquable est observé à  $T = -4^{\circ}\text{C}$ . Lorsque la vitesse de raclage augmente, les distributions sont déplacées vers la gauche c'est-à-dire vers les petits cristaux (légère diminution de la moyenne et de l'écart type).

### V.3.4 Conclusion

L'évolution de différentes données (température, nombre des comptes, taille moyenne) en fonction du temps montre que cette évolution est plus rapide à des vitesses de raclage élevées. L'évolution de la distribution des tailles de cordes et notamment de la taille moyenne en fonction

de la température montre qu'à des vitesses de raclage élevées, il y a plus de petits cristaux qui apparaissent.

L'interprétation en est que l'augmentation de la vitesse de raclage améliore les transferts thermique ce qui accélère la formation de glace, que l'arrachement des cristaux se formant sur la paroi est plus fréquent et leur transport vers l'intérieur de la cuve plus efficace ce qui favorise ensuite la nucléation secondaire. De plus, les racleurs fractionnent les cristaux de glace et les réduisent en des cristaux plus petits. Enfin et à vitesses élevées de raclage, il y a plus de cisaillement et donc de dissipation d'énergie mécanique en chaleur ce qui pourrait faire fondre des cristaux de glace.

#### ***V.4 INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN SUCRE DE LA SOLUTION INITIALE***

La concentration en sucre de la solution à congeler dans l'ECSR a été variée pour étudier son influence sur la cristallisation. Trois concentrations ont été étudiées : 15, 30 et 45%. La vitesse des racleurs a été fixée à 300 tr/min. La température du bain de refroidissement est de -20°C.

##### ***V.4.1 Influence attendue a priori de la concentration en sucre de la solution initiale sur les phénomènes***

La concentration en sucre de la solution a différents effets sur les propriétés d'équilibre et de transports. Les figures ci-dessous (figure V-24 et figure V-25) représentent, pour trois concentrations de sucre dans la solution initiale, l'évolution (en fonction de la température) de la fraction massique de glace ( $X_{mg,eq}$ ) et de l'enthalpie massique du sorbet ( $H_m$ ) calculées à partir des relations citées dans l'annexe1. Toutes ces évolutions sont calculées en supposant l'équilibre thermodynamique.

L'augmentation de la concentration de sucre dans la solution diminue la température de congélation commençante ( $T_c$ ). De même, les évolutions de la fraction massique de glace à l'équilibre  $|dX_{mg,eq}/dT|$  et de l'enthalpie massique  $(dH_m/dT)_{eq}$  sont plus lentes près de  $T_c$  lorsque la concentration en sucre augmente.

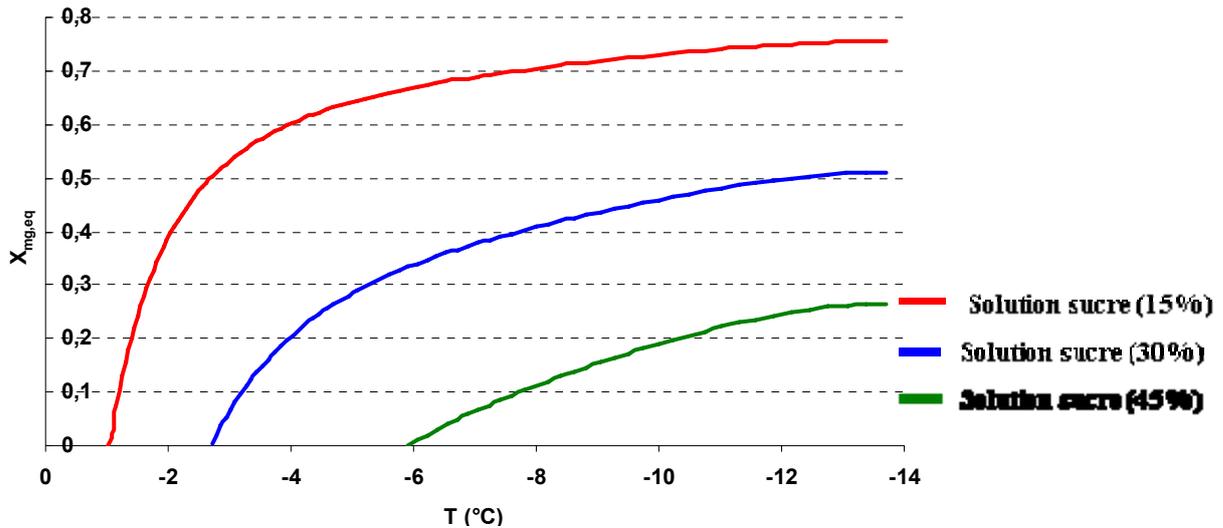


Figure V-24. Evolution théorique de la fraction massique de glace à l'équilibre thermodynamique en fonction de la température pour des solutions à différentes concentrations en sucre.

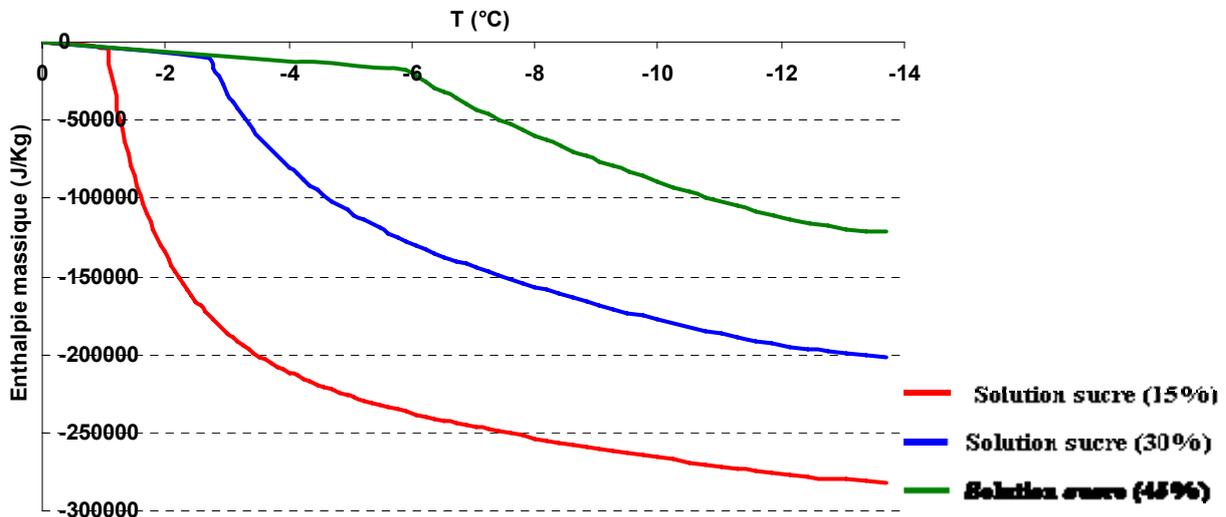


Figure V-25. Evolution théorique de l'enthalpie massique du sorbet à l'équilibre thermodynamique en fonction de la température pour des solutions à différentes concentrations en sucre.

Pour une concentration en sucre de la solution initiale plus élevée, la viscosité de la solution va augmenter. Le transfert thermique à la paroi ainsi que le mélange radial seront moins intenses. La dissipation d'énergie mécanique en chaleur sera plus importante (fonte possible de cristaux). Les contraintes visqueuses étant plus importantes, l'attrition risque d'être plus importante. La résistance à la diffusion (de l'eau vers la surface des cristaux) sera plus élevée (dans les liquides la diffusivité varie comme la viscosité) et la croissance des cristaux sera plus lente. La température de congélation commençante sera plus faible. A même température de fluide frigoporteur, la différence de température entre la paroi et le sorbet sera moins élevée et le flux de chaleur évacué sera plus faible.

### V.4.2 Influence attendue de la concentration en sucre de la solution initiale sur les variables mesurées

Si la concentration initiale en sucre est plus élevée, la fraction de glace devrait augmenter plus lentement (Figure V-), mais on ne peut pas en conclure directement que la température du sorbet diminuera plus lentement. En effet, la variation de la fraction de glace et de l'enthalpie avec la température (en supposant l'équilibre thermodynamique) pour une diminution de température donnée sont plus faibles pour une concentration initiale en sucre plus élevée. On pourrait écrire globalement :

$$h_{\text{paroi}}(T - T_{\text{paroi}}) = -m \frac{dH_m}{dt} \approx -m \left. \frac{dH_m}{dT} \right|_{\text{eq}} \frac{dT}{dt} \approx m \Delta H_f \frac{dX_{\text{mg,eq}}}{dt} \approx m \Delta H_f \left. \frac{dX_{\text{mg,eq}}}{dT} \right|_{\text{eq}} \frac{dT}{dt}$$

Pour une concentration en sucre plus grande,  $h_{\text{paroi}}$  et  $(T - T_{\text{paroi}})$  sont plus faibles, mais  $\left| \frac{dX_{\text{mg,eq}}}{dT} \right|$  et  $\left( \frac{dH_m}{dT} \right)_{\text{eq}}$  également (figure V-24 et figure V-25), on ne peut donc pas conclure simplement sur  $(dT/dt)$ . En revanche tous les phénomènes mentionnés, tendent à penser que la taille des cristaux sera plus faible.

### V.4.3 Influence observée et interprétations

La figure V-26 montre l'évolution de la température (près du centre) pour les différentes concentrations en sucre. Les températures diminuent avec des pentes proches. Les différents effets mentionnés précédemment semblent donc à peu près se compenser.

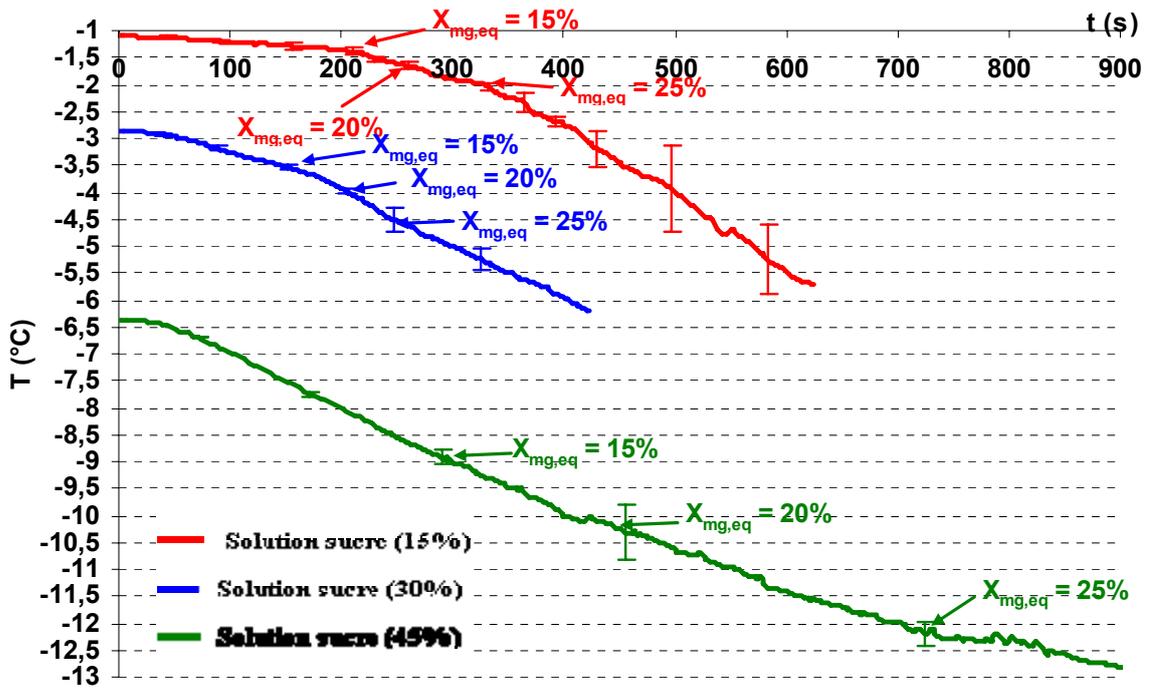


Figure V-26. Evolution de la température des sorbets en fonction du temps à différentes concentrations initiales en sucre lors de leur congélation avec  $T_b = -20^\circ\text{C}$  et une vitesse de raclage de 300 tr/min.

La figure V-27 montre l'évolution de la fraction de glace que l'on aurait à l'équilibre pour les températures mesurées. Comme attendu, la fraction de glace augmente plus lentement lorsque la teneur en sucre est plus élevée. Dans le cas de la solution à 45% de sucre, le bain à  $-20^\circ\text{C}$  ne permet pas d'atteindre des fractions de glace supérieures à 30% et, vers la fin, l'évolution est très lente, or une cristallisation lente a tendance à favoriser l'apparition de gros cristaux.

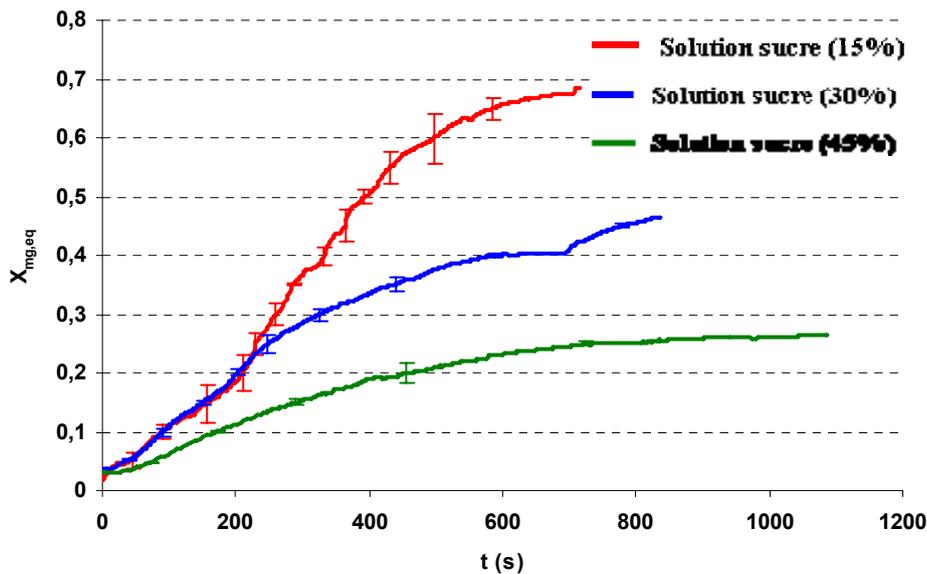


Figure V-27. Evolution de la fraction massique de glace à l'équilibre dans les sorbets en fonction du temps à différentes concentrations initiales en sucre lors de leur congélation avec une  $T_b = -20^\circ\text{C}$  et une vitesse de raclage de 300 tr/min.

La figure V-28 montre l'évolution du nombre de comptes en fonction du temps et pour les différentes concentrations en sucre.

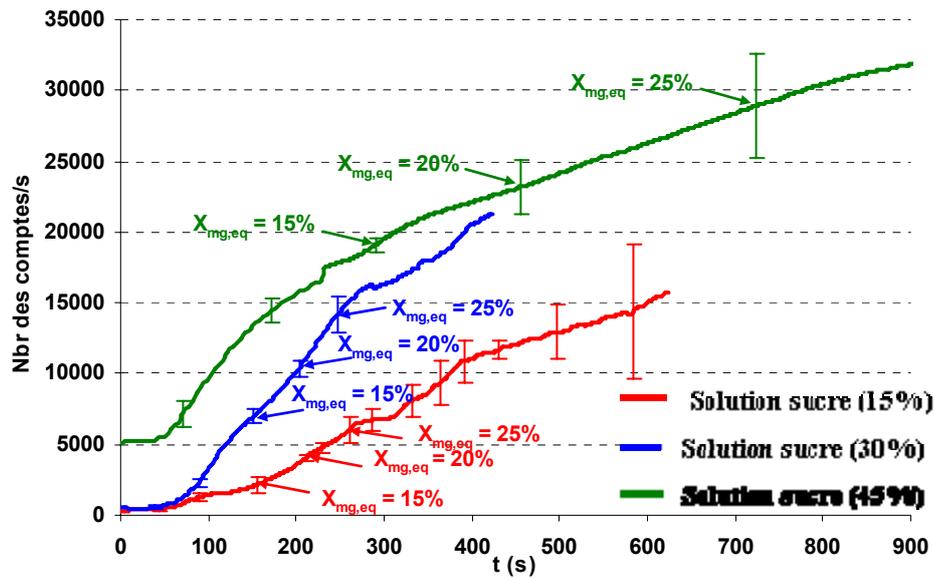


Figure V-28. Evolution du nombre de comptes en fonction du temps à différentes concentrations initiales en sucre lors de leur congélation avec  $T_b = -20^\circ\text{C}$  et une vitesse de raclage de 300 tr/min.

Le nombre de comptes initial est déjà élevé pour la solution à 45% de sucre, ceci pourrait s'expliquer par une attrition des cristaux initialement présents à cause de contraintes de cisaillements plus fortes. Il pourrait également y avoir des microbulles d'air dans la solution (qui décantent plus lentement dans un fluide visqueux), voire des cristaux de sucre non fondus. Le nombre de comptes plus faible observé à 15% de sucre pourrait être lié à des cristaux plus gros mais moins nombreux.

Dans ce paragraphe concernant l'influence de la teneur en sucre, nous avons choisi de comparer les résultats FBRM (nombre de comptes, corde moyenne...) non pas à la même température mais à la même fraction de glace. Une comparaison à même température n'est en effet pas possible entre les mesures obtenues à 15% de sucre (température variant de  $-1$  à  $-6^\circ\text{C}$ ) et celles à 45% de sucre (température variant de  $-6$  à  $-13^\circ\text{C}$ ). Comme on ne mesure pas directement la fraction de glace, on considère en fait la fraction de glace que l'on aurait à l'équilibre à la température mesurée. La figure V-29 montre la variation du nombre de compte en fonction de la fraction de glace d'équilibre. On observe qu'à une fraction de glace d'équilibre fixée, une augmentation de la teneur en sucre initiale accroît le nombre de cristaux détectés, ce qui pourrait s'expliquer par une taille plus petite des cristaux.

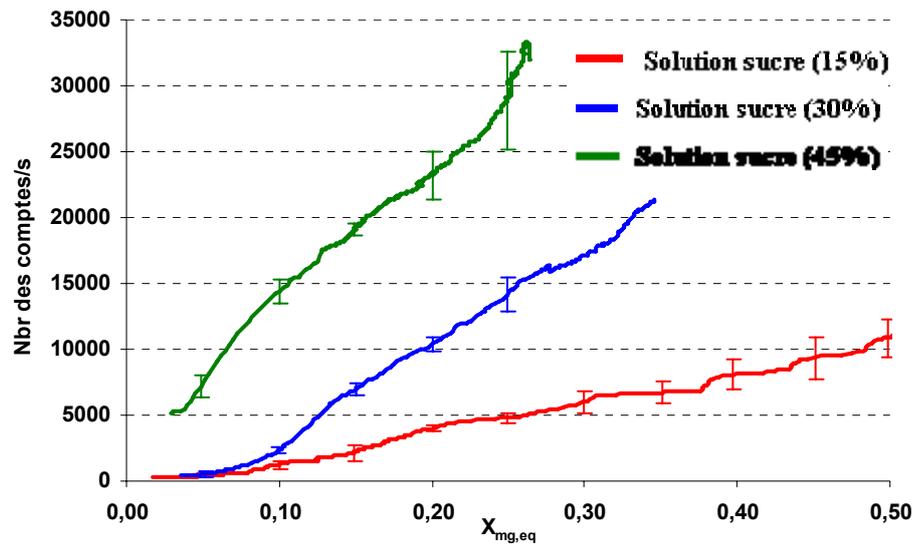


Figure V-29. Evolution du nombre des comptes dans les sorbets en fonction de la fraction massique de glace à l'équilibre à différentes concentrations initiales en sucre lors de leur congélation avec  $T_b = -20^\circ\text{C}$  et une vitesse de raclage de 300 tr/min.

La figure V-30 présente l'évolution de la taille moyenne des cordes en fonction du temps. La taille moyenne initiale des cordes est différente d'une solution à une autre. La solution à 15% de sucre notamment a une taille initiale des cordes inférieure à celle des deux autres essais. Cela pourrait être dû au fait que le sorbet qui sert à ensemencher la solution est conservé à  $-20^\circ\text{C}$  et est ensuite mélangé à la solution ayant une température juste en-dessous de la température de congélation commençante. La solution à 15% de sucre étant initialement la plus chaude ( $\sim -1,1^\circ\text{C}$ ), les cristaux qui servent à l'ensemencement ont tendance à fondre.

La solution à 45% de sucre a le même comportement (déjà commenté) que la solution à 30% de sucre : après un palier initial, la taille moyenne décroît. Cette décroissance est plus rapide dans le cas de la solution à 30% de sucre. Pour la solution à 15% de sucre, la taille moyenne des cordes a une allure différente : après un léger palier initial, la taille moyenne des cordes augmente rapidement pour atteindre un maximum au même niveau que les tailles initiales des deux autres essais puis décroît progressivement. Ce comportement 'erratique' s'accompagne de grands écarts types entre essais et est difficile à interpréter.

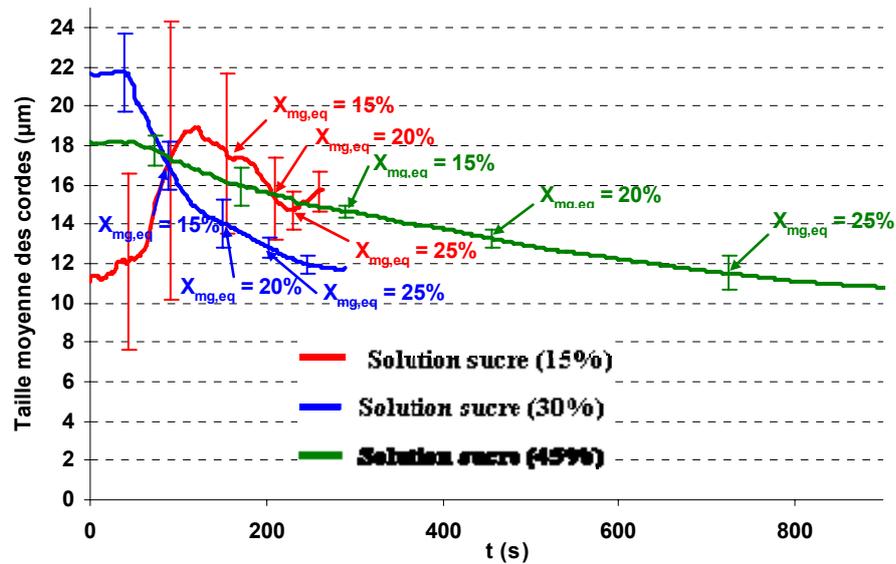


Figure V-30. Evolution de la taille moyenne des cordes dans les sorbets en fonction du temps à différentes concentrations initiales en sucre lors de leur congélation avec  $T_b = -20^\circ\text{C}$  et une vitesse de raclage de 300 tr/min.

La figure V-31 présente la variation de la taille moyenne des cordes en fonction de la fraction de glace à l'équilibre pour la température mesurée.

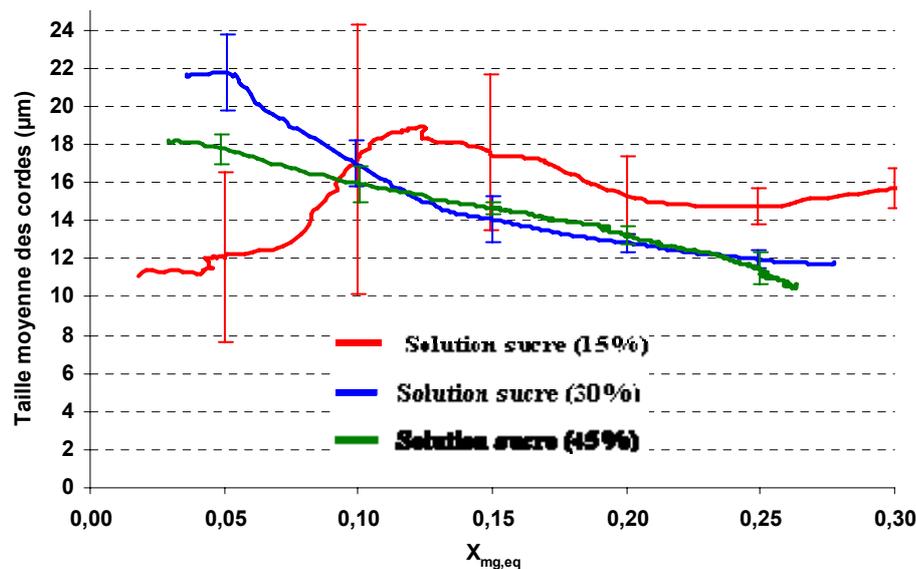


Figure V-31. Evolution de la taille moyenne des cordes dans les sorbets en fonction de la fraction massique de glace à l'équilibre à différentes concentrations initiales en sucre lors de leur congélation avec  $T_b = -20^\circ\text{C}$  et une vitesse de raclage de 300 tr/min.

Aux fractions de glace élevées, la taille moyenne des cordes est plus grande pour la solution faiblement sucrée à 15% alors que celles des solutions de 30 et 45% en sucre ont des allures similaires.

La figure V-32 compare, à différentes teneurs en sucre la taille moyenne des cordes pour une fraction massique de glace d'équilibre de 20% et 25%. Nous observons qu'effectivement l'augmentation de la teneur en sucre donne des cristaux plus petits.

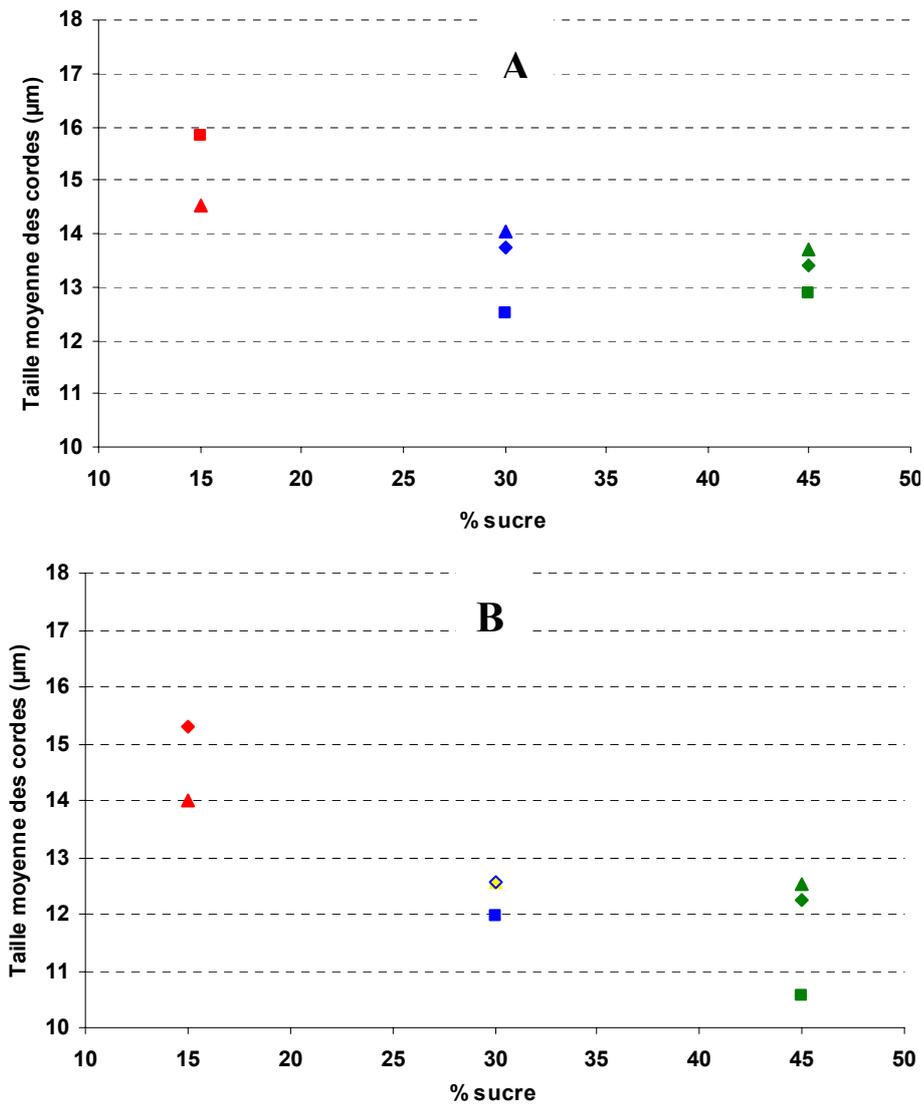


Figure V-32. Comparaison de la taille moyenne des cordes dans les sorbets à différentes concentrations initiales en sucre à des fractions de glace à l'équilibre de 20% (A) et de 25% (B), lors de leur congélation avec  $T_b = -20^\circ\text{C}$  et une vitesse de raclage de 300 tr/min en fonction de la teneur initiale en sucre.

La figure V-33 présente les distributions de taille de corde pour les trois solutions étudiées pour une fraction massique de glace à l'équilibre de 20 et 25%. Nous remarquons qu'il y a plus de gros cristaux lorsque la teneur en sucre diminue.

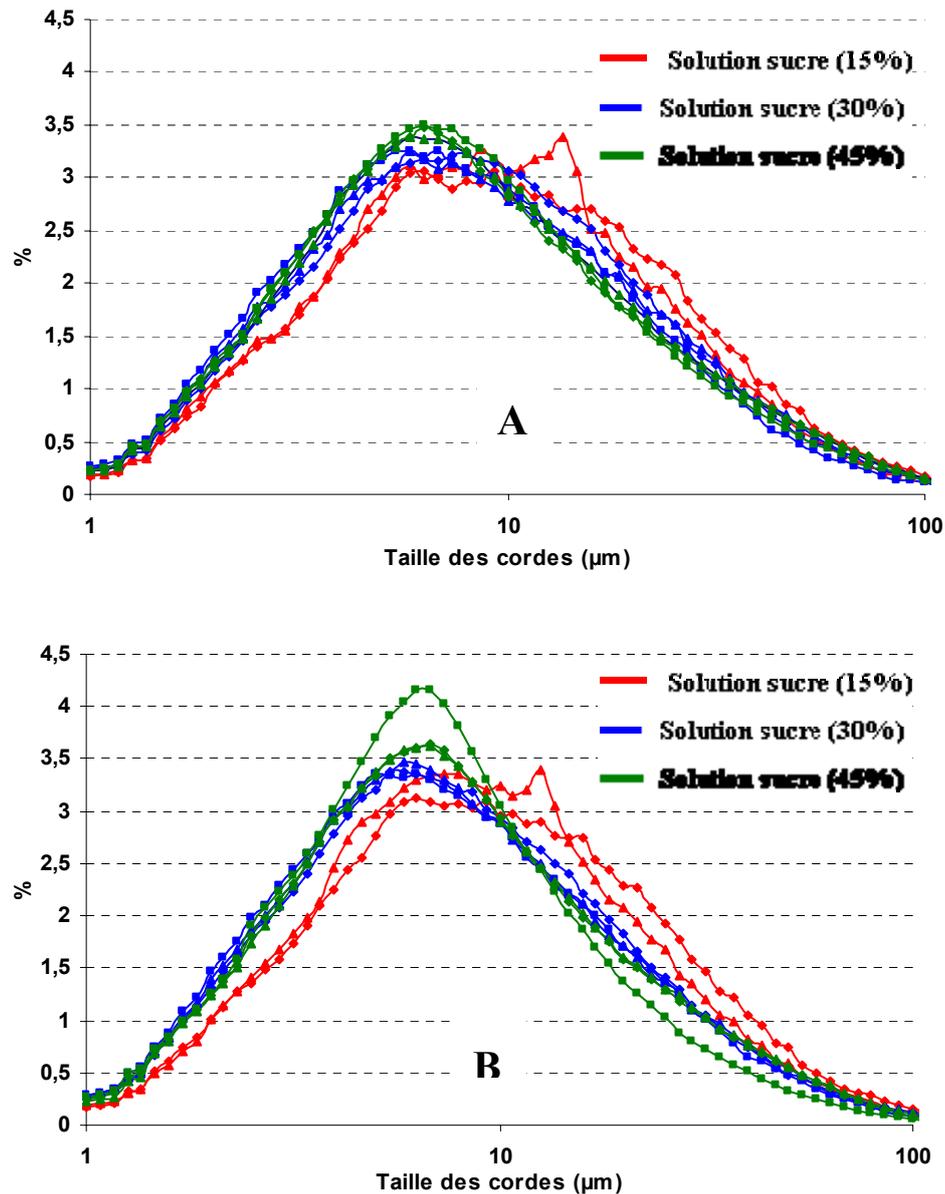


Figure V-33. Comparaison de la dispersion des tailles des cordes dans les sorbets à différentes concentrations initiales en sucre à des fractions de glace à l'équilibre de 20% (A) et de 25% (B), lors de leur congélation avec une  $T_b = -20^\circ\text{C}$  et une vitesse de raclage de 300 tr/min en fonction de la teneur initiale en sucre.

#### V.4.4 Conclusion

Lorsque la teneur en sucre augmente, la fraction de la glace (calculée à partir de la température mesurée en supposant l'équilibre) augmente plus lentement. Ceci peut être attribué notamment à une diminution des transferts lorsque la viscosité augmente. Une fois estompée l'influence des cristaux initialement présents, à une fraction de glace d'équilibre donnée, les cristaux sont plus petits lorsque la teneur en sucre augmente. Ceci peut être attribué notamment et à une résistance plus grande à la diffusion (de l'eau vers la surface des cristaux).

## V.5 INFLUENCE DE LA FORMULATION DE LA SOLUTION

Nous avons ajouté du xanthane suivant deux concentrations : 0,2 et 0,4% (en masse) à des solutions de sucre à 30% afin d'étudier son influence sur la cristallisation. De plus, la cristallisation de deux mix commerciaux a été étudiée : un mix de sorbet (S) et un mix de crème glacée (CG). La vitesse des racleurs a été fixée à 300 tr/min et la température du bain de refroidissement à -20°C.

### V.5.1 Influence attendue a priori de la formulation de la solution sur les phénomènes

L'incorporation de xanthane augmente la viscosité de la solution. Mais contrairement à l'ajout de sucre, l'ajout de xanthane modifie très peu la température de congélation commençante car comme le xanthane a un fort poids moléculaire, la fraction molaire reste très faible. On peut donc considérer que  $(dX_{mg,eq}/dT)$  et  $(dH_m/dT)_{eq}$  restent quasiment inchangés.

On s'attend donc à ce que l'incorporation de xanthane s'accompagne d'une diminution des transferts thermiques à la paroi et du mélange radial. La dissipation d'énergie mécanique en chaleur et l'attrition seront plus importantes (fonte possible de cristaux). Mais ces effets seront limités par le caractère rhéofluidifiant du xanthane car la viscosité apparente sera plus faible dans les zones de fort cisaillement.

La résistance à la diffusion (de l'eau vers la surface des cristaux) sera plus élevée, la croissance des cristaux sera donc plus lente. La présence de macromolécules risque également de perturber l'incorporation des molécules d'eau dans les cristaux et leur nucléation.

La composition des mix commerciaux n'est pas parfaitement connue. Néanmoins le mix de sorbet devrait avoir un comportement proche de celui d'une solution sucrée avec ajout de macromolécules telles que le xanthane. Le mix de crème glacée comporte en plus une phase dispersée de matière grasse et peut-être de lactose cristallisé, des micelles de caséine et des protéines solubles. Rappelons que le mix sorbet contient au total 0,2% de stabilisant

(xanthane/guar), et que le mix crème glacée en contient 0,5% (guar/caroube/carraghénane/glycérides d'acides gras)

### ***V.5.2 Influence attendue de la formulation de la solution sur les variables mesurées***

En incorporant du xanthane, on s'attend à une diminution plus lente de la température car les transferts thermiques et le mélange radial sont moins intenses alors qu'il n'y pratiquement pas de changement de  $T_c$ ,  $(dX_{mg,eq}/dT)$  et  $(dH_m/dT)_{eq}$ .

Pour les mêmes raisons et à cause de résistances accrues pour la nucléation, le nombre de compte devrait augmenter plus lentement. Mais cela est à nuancer du fait des effets de la viscosité apparente sur l'attrition et la fonte. De même, il est difficile de prédire à priori l'influence du xanthane sur les tailles de cordes car le xanthane joue non seulement sur la compétition entre nucléation et croissance mais éventuellement aussi sur la morphologie des cristaux qui influe sur la distribution de taille de cordes.

On s'attend à ce que le mix de sorbet ait un comportement plus proche de celui des solutions de sucre avec xanthane que le mix de crème glacée. Pour ce dernier on s'attend à des 'perturbations' importantes de la distribution de taille de cordes à cause notamment de la matière grasse. Les particules présentes dans les mix peuvent également être le siège d'une nucléation primaire hétérogène.

### ***V.5.3 Influence observée et interprétations***

La figure V-34 montre l'évolution de la température (mesurée près du centre) selon la composition du sorbet à congeler. Comme attendu, l'ajout de xanthane, conduit à un palier plus long et à des diminutions plus lentes de la température. Mais l'effet n'est significatif qu'à 0,4% de xanthane. Les températures initiales des mix ont été choisies de façon à avoir une quantité de glace initiale de l'ordre de 3,5%. La décroissance en température des mix est proche de celles de la solution sucrée à 30%.

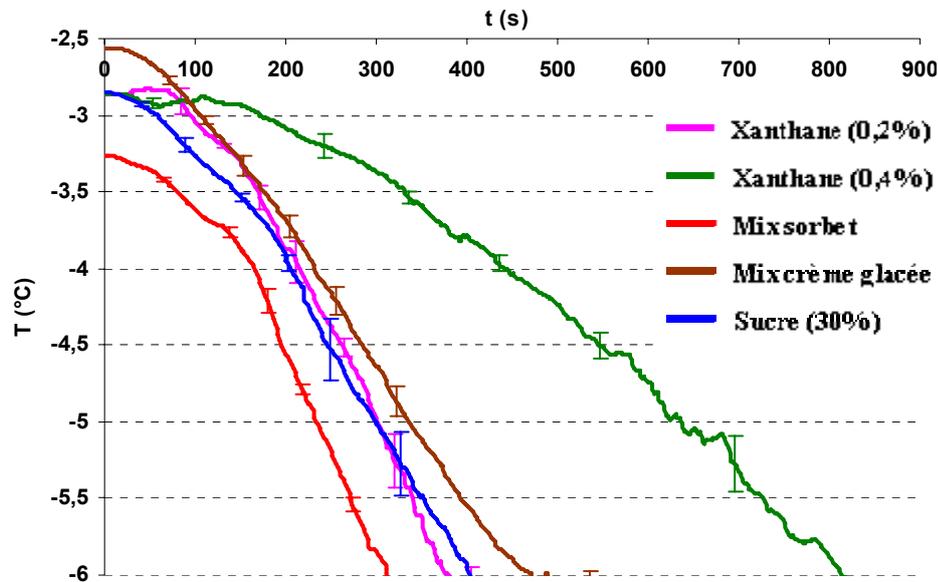


Figure V-34. Evolution de la température des sorbets de différentes formules en fonction du temps lors de leur congélation avec une  $T_b = -20^\circ\text{C}$  et une vitesse de raclage de 300 tr/min.

La figure V-35 montre l'évolution de la fraction massique de glace calculée à partir de la température en supposant l'équilibre. Nous avons considéré que le xanthane ne modifie pas la courbe d'équilibre et que les mix (sorbet et crème glacées) se comportent comme des solutions de saccharose ayant le même degré Brix (mesuré par réfractométrie). Les évolutions de la fraction massique de glace à l'équilibre ont une allure similaire sauf celle de la solution à 0,4% xanthane qui est plus lente que les autres. Ceci peut être dû au fait qu'à partir de cette concentration en xanthane, le fluide est significativement plus visqueux ce qui diminue l'intensité des transferts.

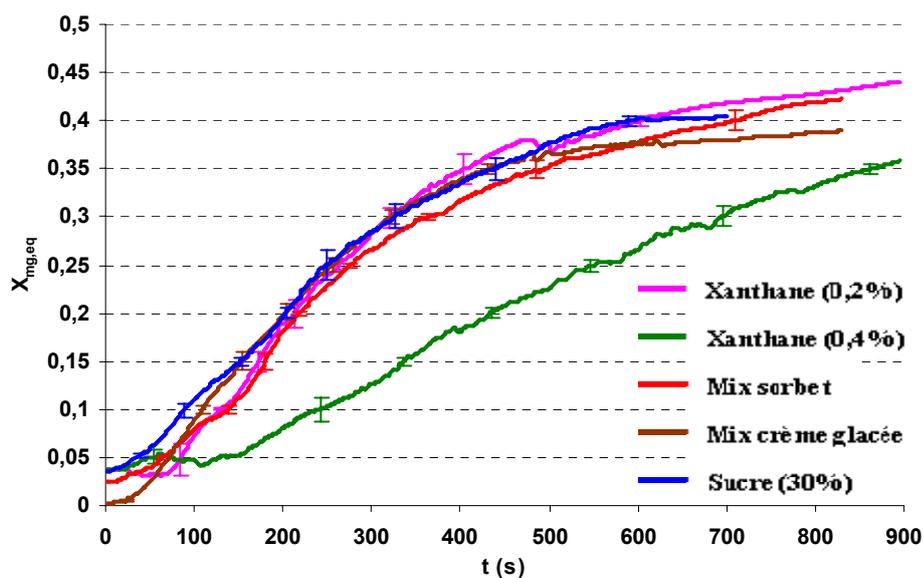


Figure V-35. Evolution de la fraction massique de glace à l'équilibre dans les sorbets de différentes formules en fonction du temps lors de leur congélation avec  $T_b = -20^\circ\text{C}$  et une vitesse de raclage de 300 tr/min.

La figure V-36 montre l'évolution du nombre des comptes pour les différentes compositions. Le nombre initial de comptes du mix de crème glacée est très supérieur à celui des autres solutions sans doute à cause de particules de matière grasse. Celui du sorbet et ceux avec du xanthane sont également un peu plus grand que pour la solution de sucre.

Dans le cas du mix de crème glacée, le nombre de comptes diminue après un palier. Cela peut être dû à l'apparition de cristaux de glace, plus gros que les globules de gras, et qui 'cachent' en quelque sorte ces derniers à la sonde. L'augmentation du nombre de compte est plus rapide en présence de xanthane, peut-être parce que ce dernier favorise la nucléation.

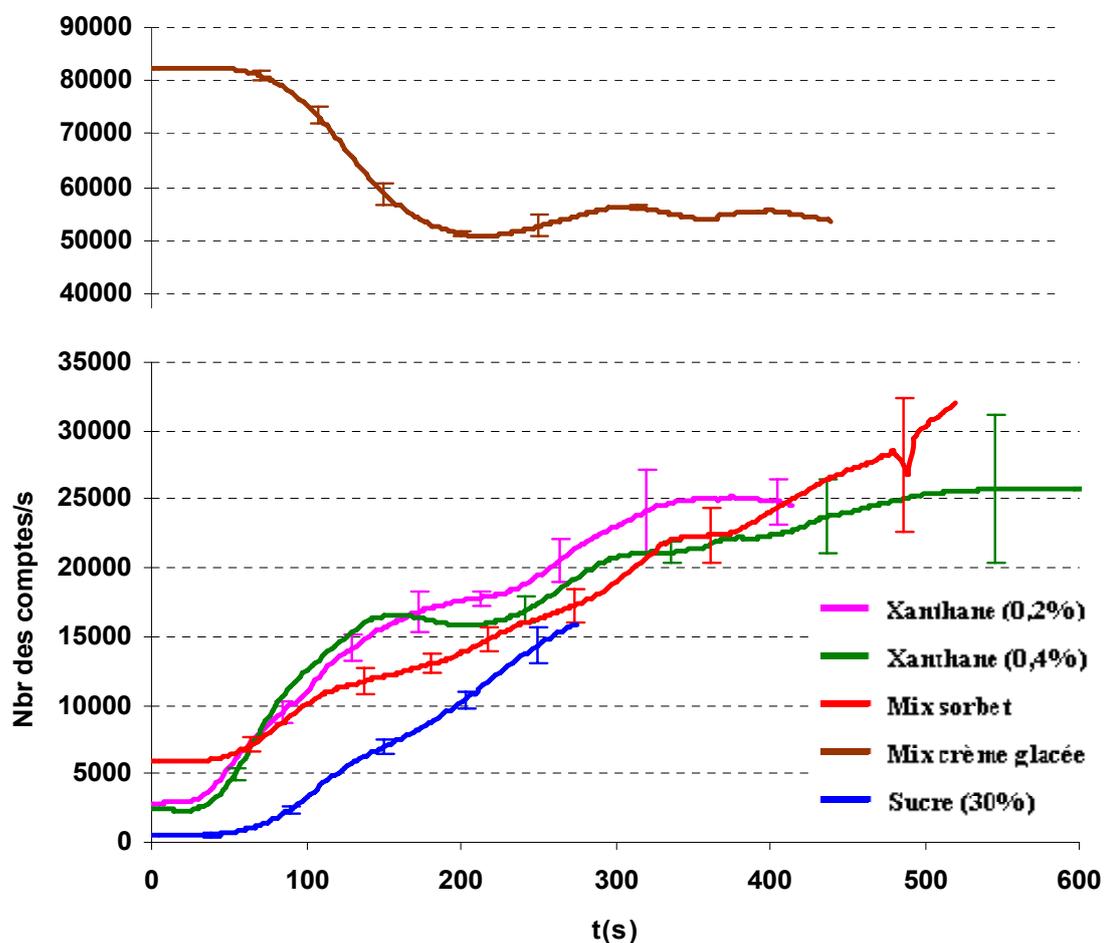


Figure V-36. Evolution du nombre des comptes dans les sorbets de différentes formules en fonction du temps lors de leur congélation avec  $T_b = -20^\circ\text{C}$  et une vitesse de raclage de 300 tr/min.

La figure V-37 montre la variation du nombre de comptes en fonction de la température mesurée. On observe qu'à une même température (environ la même fraction de glace), le mix de crème glacée, dont la composition est la plus complexe, compte plus de particules que les autres solutions. Inversement, la solution à 30% de sucre, de composition plus simple, compte moins de

particules que les autres solutions. L'évolution du nombre des comptes du mix de sorbet a une allure similaire à celle de la solution sucrée.

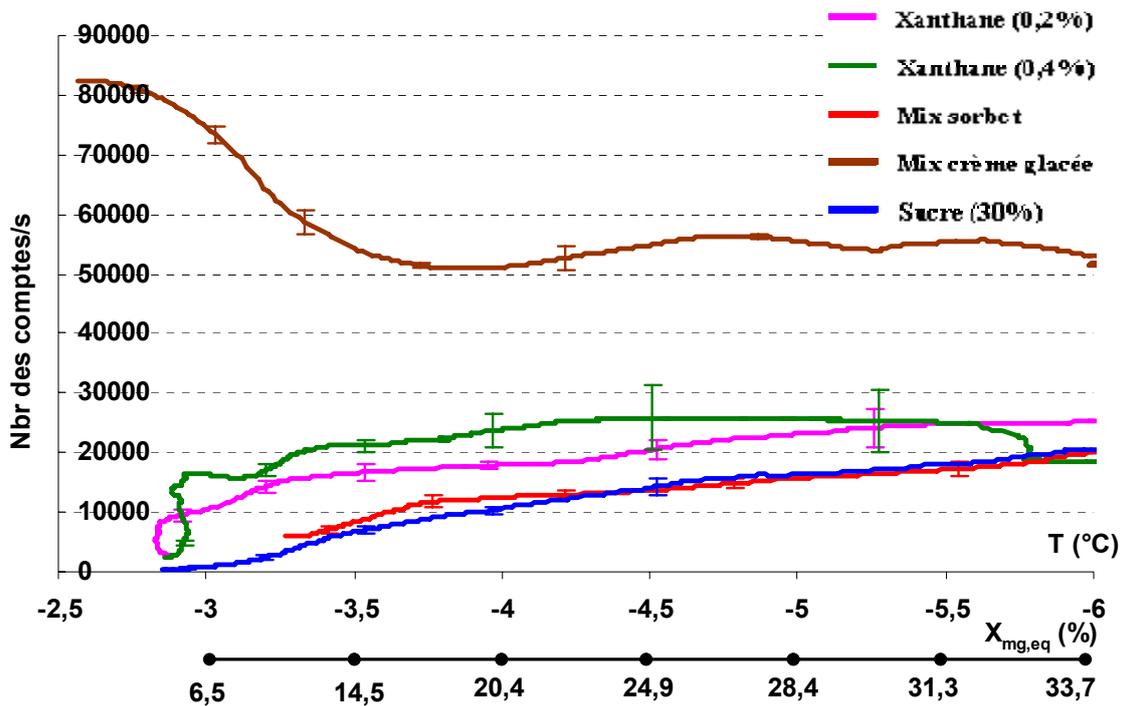


Figure V-37. Evolution du nombre des comptes dans les sorbets de différentes formules en fonction de leur température lors de leur congélation avec  $T_b = -20^\circ\text{C}$  et une vitesse de raclage de 300 tr/min.

En présence du xanthane, à une même température, le nombre de comptes est plus important qu'avec la solution sucrée. L'effet le plus remarquable a lieu tout au début de la congélation. En effet, lorsqu'il y a du xanthane dans la solution, durant le palier initial de température, le nombre de comptes augmente. L'augmentation du nombre de compte à température quasi-constante est d'autant plus importante que la concentration du xanthane est élevée. Précédemment (c.f. § V.1.3), nous avons observé que le premier palier du nombre de comptes (et de la corde moyenne) était plus long que le palier de température. L'interprétation était que la durée nécessaire pour produire de nouveaux cristaux près de la paroi, éventuellement de les racler puis de les transporter par mélange radial vers le centre (où se trouve la sonde FBRM) est plus longue que pour simplement transporter des particules de fluide refroidies près de la paroi vers le centre (où se trouve la sonde de température). Ici la tendance inverse est observée (palier du nombre de compte plus court que le palier de température), on peut donc imaginer que les nouveaux cristaux générés pendant le palier de température ne sont pas produits près de la paroi, puis raclés, puis transportés vers le centre mais produits directement près du centre. A priori, il ne s'agit pas de nucléation homogène (primaire ou secondaire) qui interviendrait aussi sans xanthane mais de nucléation hétérogène sur les macromolécules de xanthane. Il se pourrait aussi qu'il s'agisse d'un changement de phase de l'eau liée au xanthane, faisant des molécules de xanthane avec leur couche d'hydratation des

particules décelables par la sonde. Durant la période de production de ces cristaux, l'enthalpie du mélange diminue, mais comme  $(dH_m/dT)_{eq}$  et  $(dX_{mg,eq}/dT)$  sont grands, la variation de température est faible<sup>2 3</sup>. Ceci mériterait d'être approfondi par des mesures de DSC par exemple sur le mélange eau+saccharose+xanthane.

La figure V-38 montre l'évolution de la taille moyenne des cordes. Initialement, la taille moyenne des cordes des solutions étudiées est différente. Le mix du sorbet et celui de crème glacée ont les moyennes les plus faibles. La présence de particules de petites tailles dispersées dans ces mix (notamment de la matière grasse dans la crème glacée) diminue à priori la taille moyenne des cordes dans ces deux solutions. Les solutions de sucre avec xanthane ont les tailles moyennes initiales les plus élevées. Ceci est sans doute lié à l'étape de stabilisation – ensemencement, qui malgré un protocole codifié, est source de variabilité. Dans tous les cas, après un palier d'environ 50s, les tailles moyennes de cordes des cristaux tendent vers une valeur proche de 12 microns.

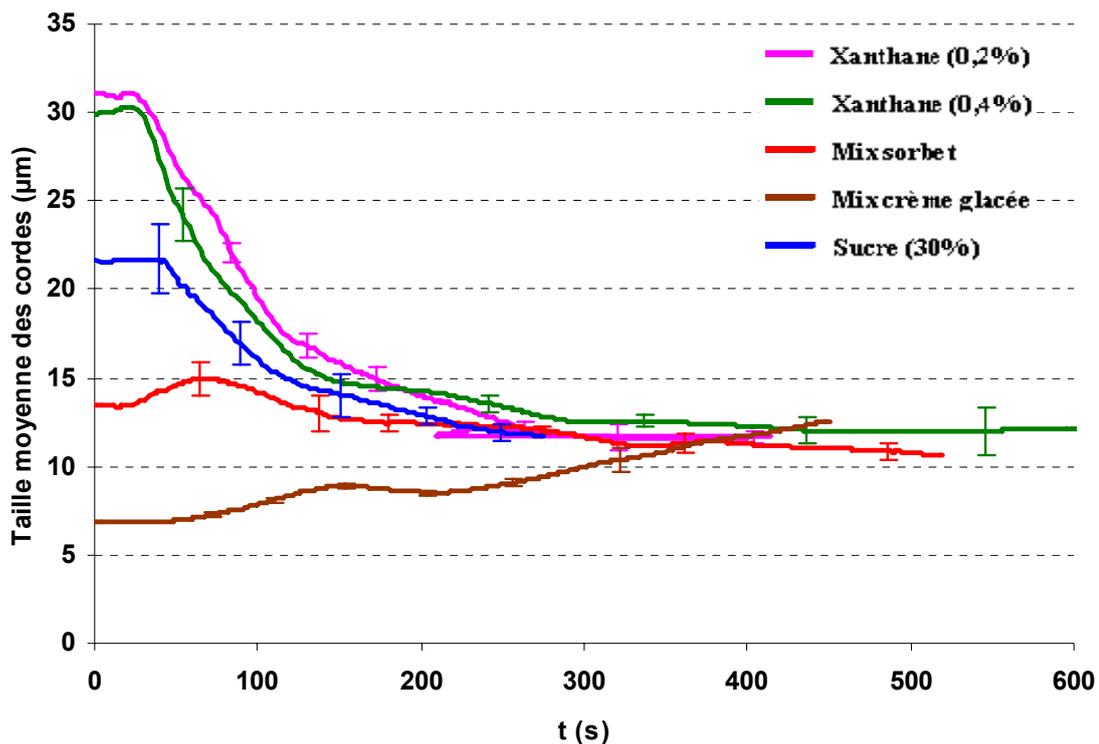


Figure V-38. Evolution de la taille moyenne des cordes dans les sorbets de différentes formules en fonction du temps lors de leur congélation avec  $T_b = -20^\circ\text{C}$  et une vitesse de raclage de 300 tr/min.

<sup>2</sup> Dans le cas de 0,4% de xanthane on observe une diminution de température puis une légère remontée qui pourrait correspondre à une surfusion suivie de la résorption de cette surfusion par nucléation homogène

<sup>3</sup> Une autre explication serait que le xanthane augmente la viscosité et donc la dissipation visqueuse qui compenserait la baisse de température au centre. Mais cela semble peu plausible car ce phénomène n'a pas été observé pour la solution très concentrée en sucre (45%) qui est également très visqueuse.

La figure V-39 montre l'évolution de la taille moyenne de cordes en fonction de la température mesurée près du centre. On observe, pour les solutions contenant du xanthane, une chute rapide de la taille moyenne de corde à température constante qui se passe conjointement à l'augmentation du nombre de compte et dont nous avons déjà tenté de donner une interprétation (nucléation hétérogène sur les macromolécules de xanthane). On observe une évolution très similaire pour toutes les solutions à l'exception de la crème glacée où les particules de matière grasse ont sans doute une grande importance.

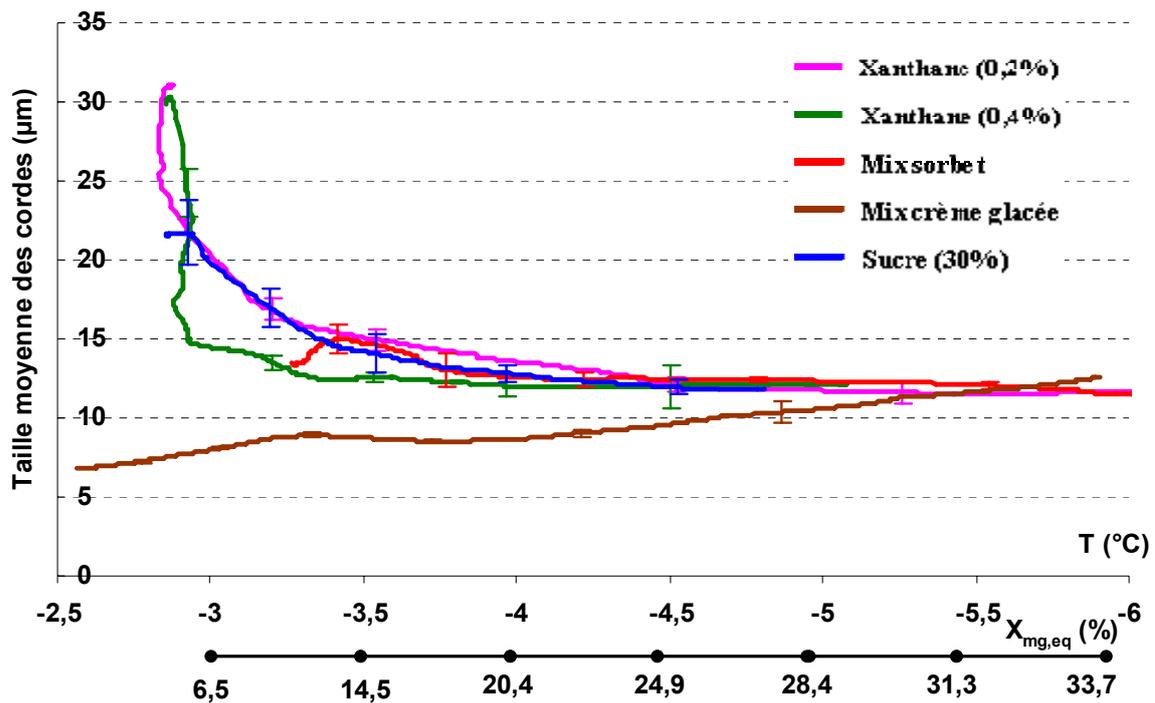


Figure V-39. Evolution de la taille moyenne des cordes dans les sorbets de différentes formules en fonction de leur température lors de leur congélation avec une  $T_b = -20^\circ\text{C}$  et une vitesse de raclage de 300 tr/min.

La figure V-40 compare la taille moyenne des cordes des différentes solutions à trois fractions de glace calculées à partir de la température mesurée en supposant l'équilibre: 20, 25 et 30%. Les distributions de tailles de cordes correspondantes sont présentées sur la figure V-41. Nous observons que dans le mix de crème glacée, la taille moyenne est inférieure à celle des autres solutions (figure V-40).

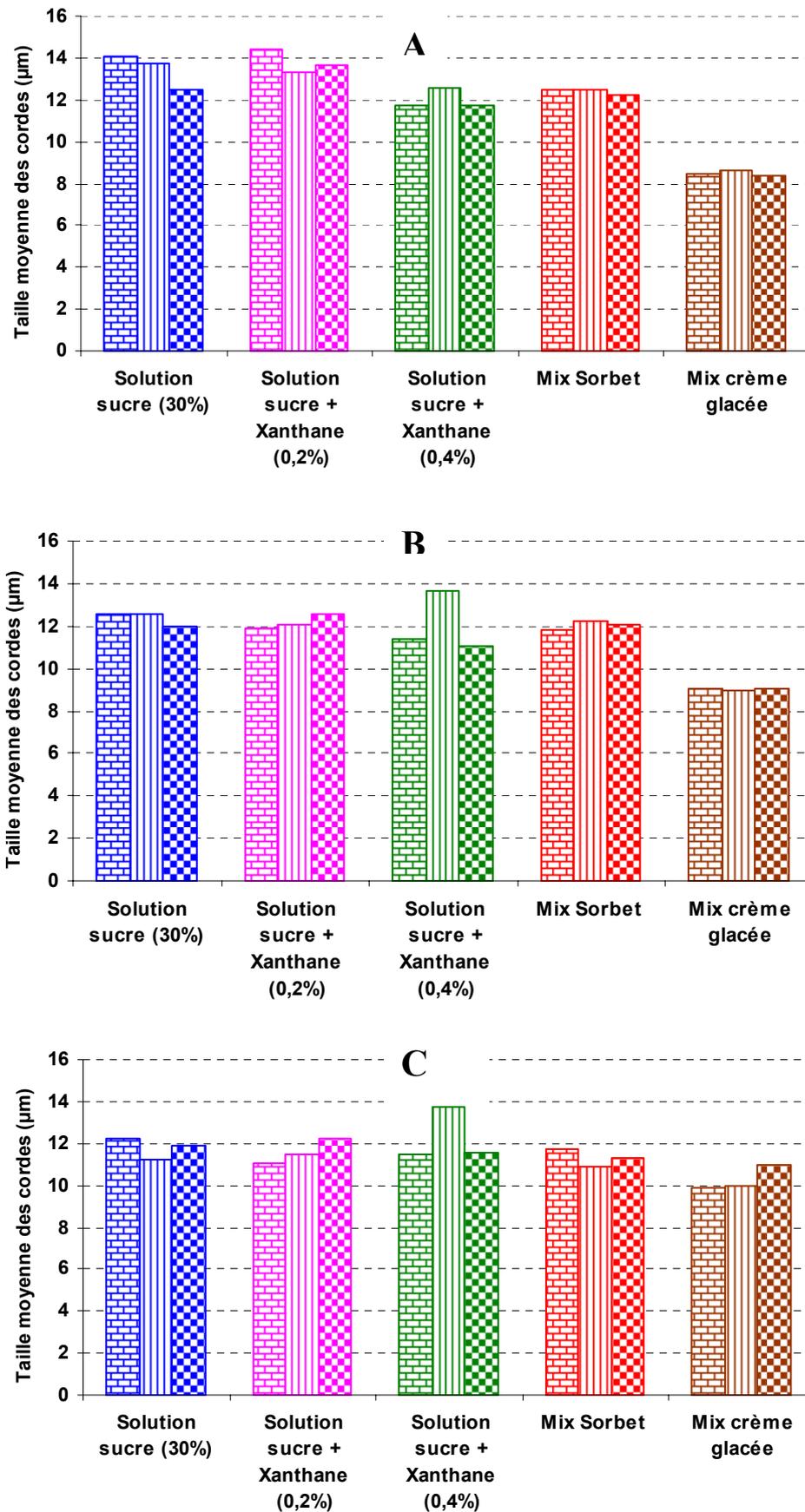


Figure V-40. Comparaison de la taille moyenne des cordes des sorbets de différentes formules à des fractions de glace de 20% (A), de 25% (B) et de 30% (C), lors de leur congélation avec une  $T_b = -20^\circ\text{C}$  et une vitesse de raclage de 300 tr/min.

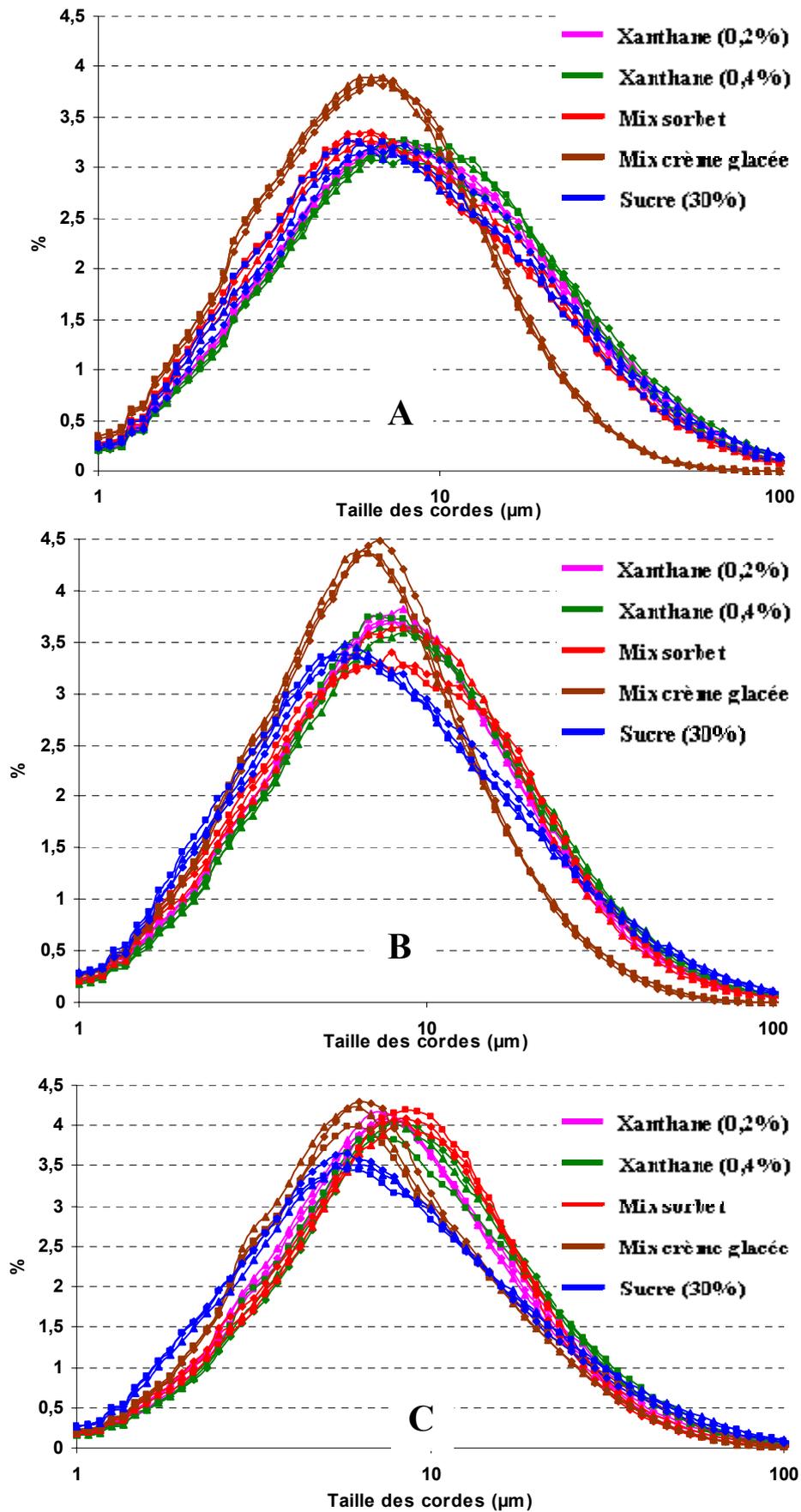


Figure V-41. Comparaison de la distribution des tailles des cordes des sorbets de différentes formules à des fractions de glace de 20% (A), de 25% (B) et de 30% (C), lors de leur congélation avec une  $T_b = -20^\circ\text{C}$  et une vitesse de raclage de 300 tr/min.

La distribution des tailles de cordes pour le mix de crème glacée est différente des autres solutions (nombreuses particules de matière grasse de taille de cordes inférieures à 10  $\mu\text{m}$ ). Mise à part la crème glacée, à  $X_{\text{mg,eq}} = 20\%$ , la solution comportant 0,4% de xanthane contient moins de petits cristaux (taille de corde  $\sim 5\mu\text{m}$ ) et plus de cristaux de taille moyenne (taille de corde  $\sim 20\mu\text{m}$ ) et de gros cristaux ou agglomérats (taille de corde  $\sim 80\mu\text{m}$ ) comparé aux autres solutions qui ont à peu près la même distribution. A  $X_{\text{mg,eq}}=25\%$  et 30%, la solution à 0,4% de xanthane contient toujours le moins de petits cristaux ( $\sim 5\mu\text{m}$ ) comparé à la solution à 0,2% de xanthane, au sorbet (assez proche) et à la solution de sucre pure qui compte nettement plus de petits cristaux. Le xanthane semble donc limiter l'apparition de petits cristaux. La solution de sucre pure compte le moins de cristaux de taille moyenne ( $\sim 20\mu\text{m}$ ) comparé aux autres solutions (assez proches) mais elle compte plus de gros cristaux ou agglomérats ( $\sim 80\mu\text{m}$ )<sup>4</sup>. Le xanthane semble donc limiter également l'apparition de gros cristaux ou d'agglomérats. A ce stade il est difficile d'interpréter les mécanismes qui permettraient d'expliquer ce comportement.

#### V.5.4 Conclusion

Le comportement du mix de crème glacée est très différent de celui des autres solutions. La présence de nombreux ingrédients, notamment la matière grasse, les protéines du lait et les stabilisants modifient les distributions de cordes directement : présence de petites particules autres que des cristaux de glace, et indirectement : influence sur les transferts, la croissance, la nucléation.

Le mix de sorbet et les solutions sucrées sans ou avec xanthane ont un comportement proche du point de vue de la distribution des tailles de cordes. La diminution de température est néanmoins nettement plus lente pour la solution comportant 0,4% de xanthane (diminution des transferts lorsque la viscosité augmente).

L'interprétation des résultats conduit à penser que le xanthane favorise la nucléation hétérogène et limite la dispersion granulométrique (moins de tailles de cordes  $<5\mu\text{m}$  et  $>80\mu\text{m}$  que pour la solution de sucre sans xanthane).

<sup>4</sup> L'écart type de la distribution est le plus grand pour la solution de sucre pure.

## V.6 CONCLUSION DE L'ETUDE FBRM

La technique FBRM permet d'étudier la cristallisation jusqu'à des fractions massiques de glace d'environ 30%. Au-delà de cette fraction, il est difficile d'interpréter les mesures vues les fluctuations générées et les écarts entre essais qui sont particulièrement grands lorsque la cristallisation est lente, par exemple à faible vitesse de raclage (25 et 50 tr/min) et à faible vitesse de refroidissement (bain à  $-10^{\circ}\text{C}$ ).

Le tableau ci-dessous résume les influences les plus significatives :

**Tableau V.2. Influence des différents paramètres étudiés et interprétations**

Paramètre étudié	Influence sur la température	Interprétation	Influence sur la taille des cordes	Interprétation
$T_{\text{bain}}$ refroidissement ↓	$ dT/dt  \uparrow$	$\dot{Q} \uparrow$	$\text{corde}_{\text{moy}} \searrow$	Refroidissement plus rapide → croissance limitante
$N_{\text{racleur}} \uparrow$	$ dT/dt  \uparrow$	transfert ↑	$\text{corde}_{\text{moy}} \searrow$	Refroidissement plus rapide Raclage plus fréquent Attrition ↑
% sucre ↑	$dX_{\text{mg.eq}}/dt \downarrow$	$\mu \uparrow \rightarrow$ transfert ↓	$\text{corde}_{\text{moy}} \searrow$	Résistance à la diffusion ↑
% xanthane ↑	$ dT/dt  \downarrow$	$\mu \uparrow \rightarrow$ transfert ↓	$\text{corde}_{\text{moy}} =$ écart type ↓	mobilité et diffusion ↓

Des explications possibles ont été proposées pour la plupart des phénomènes observés. Pour valider ces explications, il serait nécessaire de disposer de plus d'informations notamment sur la fraction réelle de glace (nos interprétations ne portant que sur la fraction de glace d'équilibre à la température mesurée), le sous-refroidissement (lié à la concentration en sucre de la solution résiduelle) et la morphologie des cristaux de glace.

Résultats : Modélisation  
des écoulements, des  
transferts thermiques et  
de la cristallisation dans  
un Echangeur à surface  
raclée



# Chapitre VI – RESULTATS : MODELISATION DES ECOULEMENTS, DES TRANSFERTS THERMIQUES ET DE LA CRISTALLISATION DANS UN ECHANGEUR A SURFACE RACLEE

---

Au cours de ma thèse, j’ai participé à la réflexion sur la modélisation des phénomènes ayant lieu dans le rhéomètre racleur et sur la possibilité de comparer mes résultats expérimentaux à ceux de modèles.

Un modèle a été développé dans le laboratoire. La programmation du code de calcul correspondant (effectuée avec Matlab) a été réalisée au cours du stage de master de Damien LEAL. J’ai utilisé ce code pour confronter mes résultats expérimentaux à des simulations numériques. Il ne s’agit là que d’une première approche dans laquelle les modèles de nucléation et de croissance ont été très simplifiés. Il faudrait évidemment prendre des lois plus adaptées et estimer plus finement leurs paramètres. Les résultats sont néanmoins encourageants.

Avant de décrire le modèle proposé, nous commencerons par évoquer différentes approches possibles pour décrire les écoulements, les transferts et la cristallisation dans un échangeur à surface raclée. L’étude la plus proche de la nôtre dans ce domaine est celle de Lian et al. 2006, intitulée *Population balance and computational fluid dynamics modelling of ice crystallisation in scraped surface freezer*. Nous situerons donc notre approche par rapport à la leur. On distingue deux cas :

- Celui d’un échangeur à surface raclée de type industriel (ou à échelle pilote) avec écoulement axial et fonctionnant en continu (régime permanent).
- **Celui d’un échangeur à surface raclée de laboratoire sans écoulement axial et fonctionnant en régime transitoire (batch).**

Dans les deux cas, on peut considérer des modèles à compartiment (0D) ou des modèles de type milieu continu en 1D, 2D ou 3D. Un échangeur continu peut également être approché en considérant que l’écoulement axial (selon z) est piston et prédire le devenir d’une ‘tranche’ de

produit qui traverse l'échangeur en la suivant dans son mouvement. On est alors ramené à étudier en 1D (selon  $r$ ) ou 2D (selon  $r$  et  $\theta$ ) cette tranche en régime transitoire entre l'instant où elle rentre et celui où elle sort de l'échangeur. Ceci correspond d'ailleurs à notre approche expérimentale où l'on essaye de reproduire en régime transitoire (sur un petit échantillon de produit) le traitement thermo-mécanique subi par le produit lorsqu'il traverse un échangeur continu. Le modèle que nous avons développé, comme celui de Lian et *al.* relève de cette approche. Lian et *al.* considèrent une géométrie 2D mais en négligeant les termes de diffusion, alors que **nous proposons une approche 1D mais incluant des termes de diffusion** (voir détails plus loin). En ce qui concerne la cristallisation, deux approches sont possibles :

- En considérant l'équilibre thermodynamique à l'échelle d'un volume élémentaire représentatif (VER) mais sans détailler les phénomènes de nucléation et de croissance cristalline.
- **En modélisant la nucléation et la croissance cristalline en fonction de l'écart à l'équilibre.**

Nous avons choisi, comme Lian et *al.*, de développer un modèle du deuxième type car seule cette approche peut prédire une distribution de taille de cristaux. Dans les deux approches, on considère **un volume élémentaire représentatif (VER)** c'est-à-dire un volume petit devant l'échelle macroscopique (taille de l'échangeur ou des lames) contenant un grand nombre de particules.

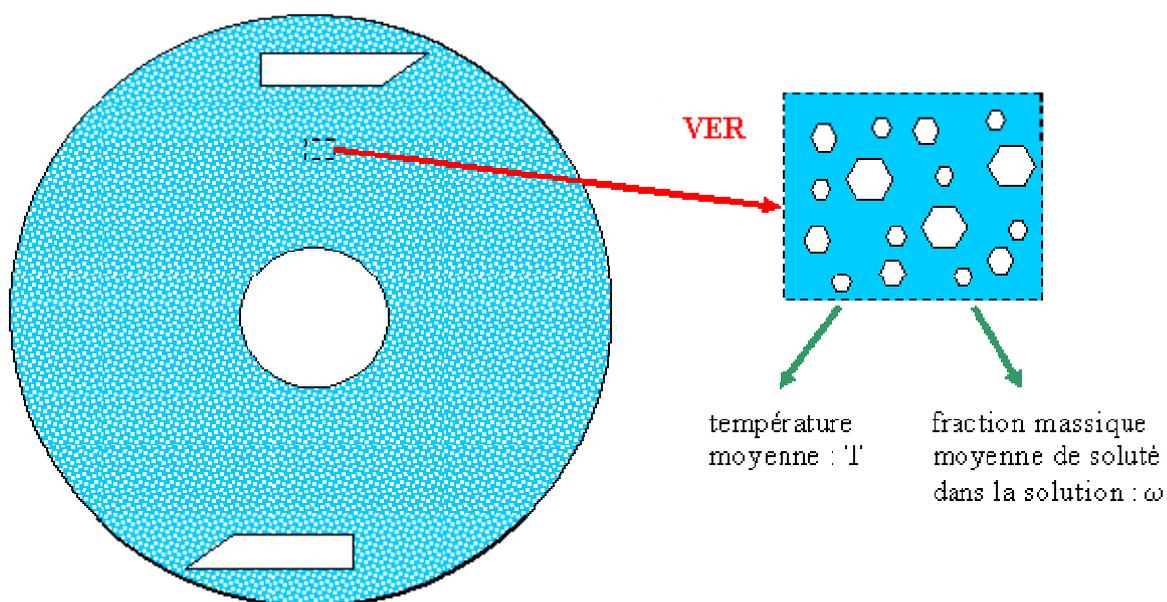


Figure VI-1. Volume élémentaire représentatif.

En effet dans le cas de l'hypothèse d'équilibre, 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-saccharose) :

$$T=T_{\text{sat}}\{\omega\} \quad (\text{Equation VI-1})$$

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 :  $T=T_{\text{sat}}\{\omega\}$  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.

Si par ailleurs, on suppose que les phases liquide et solide ont la même vitesse (vitesse de glissement nulle) et que l'on néglige la diffusion moléculaire du soluté dans la solution, la fraction massique de soluté dans le sorbet (kg de soluté par kg de mélange de solution et de glace) est constante et égale à la fraction massique initiale (supposée uniforme avant congélation). Ceci réduit considérablement la complexité du problème puisque (à composition initiale donnée) toutes les propriétés de la solution ou du sorbet pourront être exprimées uniquement en fonction de la température. 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 supposée nulle. Par voie de conséquence, à température ou fraction de glace donnée, les propriétés rhéologiques du sorbet doivent être considérées comme indépendantes de la taille des cristaux. **Ceci nous a conduits à considérer un modèle hors d'équilibre.**

## **VI.1 PRINCIPALES HYPOTHESES ET EQUATIONS CONSTITUTIVES**

Nous présentons ici le modèle développé pour représenter en régime transitoire les écoulements, les transferts et la cristallisation dans notre rhéomètre racleur. Pour pouvoir confronter nos mesures à des simulations, le modèle doit permettre notamment de prédire l'évolution de la température (en fonction de la position radiale), de la distribution de taille des cristaux (exprimée en distribution de longueur de cordes) et du couple exercé sur un mobile en rotation.

En ce qui concerne la composition du produit, on ne considère qu'un seul soluté (saccharose) mais l'extension à une solution plus complexe (où aucun soluté ne cristallise avec ou séparément de l'eau) ne pose pas de difficulté de principe (toutefois les propriétés thermo-physiques risquent de ne pas être disponibles dans la littérature). On ne considère pas d'interactions avec des bulles de gaz ou de particules de matière grasse.

Les principales hypothèses simplificatrices portent d'une part sur la représentation du mélange opéré par les lames et d'autre part sur les modèles de nucléation et de croissance (à ce stade des modèles extrêmement simples ont été utilisés).

### **VI.1.1 Représentation du mélange opéré par les lames : approche 1D avec diffusion de mélange**

On constate dans des simulations 2D d'écoulement qui ont été réalisées précédemment dans le laboratoire avec Comsol ou Fluent (Benkhelifa et *al.*, 2008b) que :

- dans la zone balayée par les lames s'établissent des tourbillons assurant un mélange assez efficace de la paroi froide vers l'intérieur.
- le temps de calcul est acceptable mais risque d'être rédhibitoire si l'on complexifie le modèle (passage en 3D, prise en compte de la nucléation-croissance)
- la zone située près du bord d'attaque de la lame pose des problèmes de maillage et le fait de considérer le sorbet comme un milieu continu n'est pas très adéquat dans cette zone

Considérant, d'une part, la nécessité de simplifier la modélisation géométrique des lames (pour complexifier le modèle physique sans trop accroître le temps de calcul ou pour en faire usage en contrôle-commande) et, d'autre part, que l'approche 2D comporte de toute façon des insuffisances dans la zone balayée par les lames, une approche 1D a été proposée.

Elle consiste à supprimer la description géométrique détaillée des lames<sup>5</sup> et à considérer que les tourbillons présents dans la zone balayée par les lames peuvent être représentés par une 'diffusivité de mélange' ( $D_m$ ) de la même façon que les tourbillons en turbulence développée sont le plus souvent représentés par une diffusivité turbulente (hypothèse de Boussinesq : la diffusivité turbulente de la quantité de mouvement étant la viscosité cinématique turbulente)

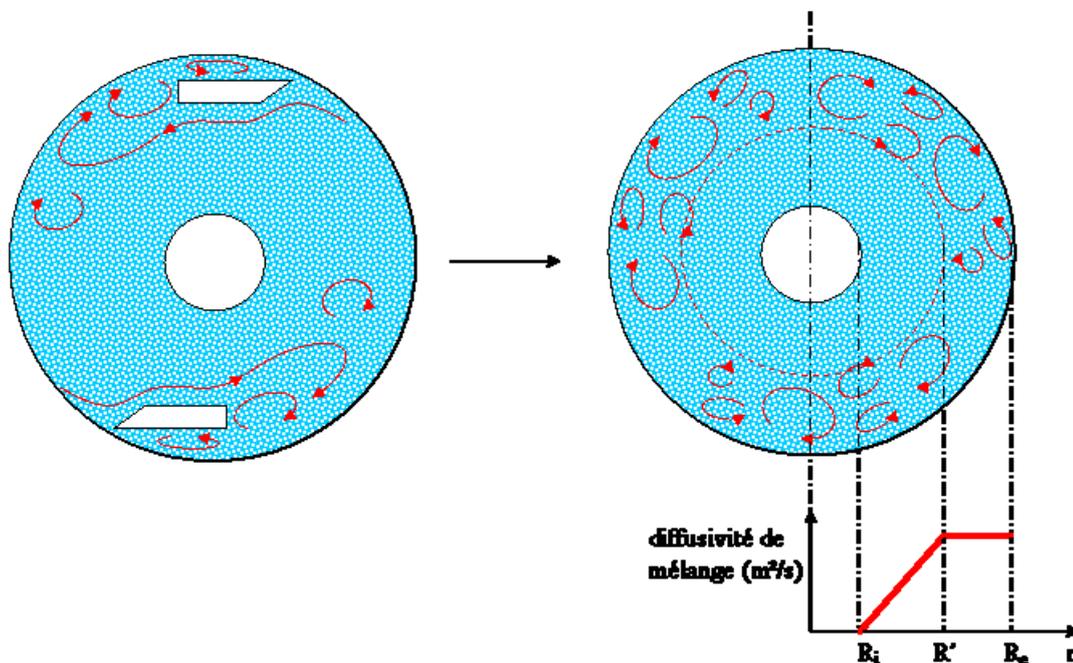


Figure VI-2. Diffusivité de mélange

Cette approche a l'avantage de supprimer la description géométrique détaillée des lames et la composante angulaire du problème. Ainsi, **l'approche géométrie devient 1D radiale**.

La vitesse radiale moyenne est nulle, les fluctuations de vitesse radiale sont prises en compte par la diffusivité de mélange  $D_m$  et la vitesse tangentielle n'intervient pas dans les flux convectifs radiaux.

<sup>5</sup> On a par ailleurs déjà supprimé la description détaillée de la géométrie des cristaux en se plaçant à l'échelle d'un VER plutôt que de mailler chacun des cristaux ce qui est impossible compte tenu du nombre de cristaux présents : typiquement  $10^9$  cristaux par  $\text{cm}^3$ .

La diffusivité de mélange  $D_m$  est fonction de la position radiale. Pour situer la zone de mélange, on utilise un rayon équivalent ( $R_{eq}$ ) égal au rayon de la cuve qui a été identifié lors de la caractérisation rhéologique du rhéomètre racleur en utilisant l'analogie de Couette (Benkhelifa et al., 2008a).

Dans un premier temps, on considère que la diffusivité de mélange est maximale dans la zone de mélange ( $R_e - R_{eq}$ ) et qu'elle diminue linéairement jusqu'à 0 de  $R_{eq}$  à  $R_i$  (paroi du mobile ou centre de l'échangeur selon le cas) (Figure VI-2). La diffusivité de mélange maximale dépend de la géométrie et de la vitesse de rotation des lames (qui déterminent les écoulements tourbillonnaires) et secondairement de la rhéologie du fluide (qui peut influencer sur ces écoulements).

Sa valeur a été estimée par minimisation des écarts entre le modèle 1D de transfert avec diffusion de mélange et une mesure de température dans une situation de refroidissement sans changement de phase par Leal (2008).

La diffusion de mélange peut être caractérisée par un nombre de Peclet où la vitesse caractéristique est la vitesse tangentielle en bout de lame  $v_{\theta, \text{lames}}$  et la distance caractéristique est la zone 'balayée' par les lames :  $R_e - R_{eq}$ . Pour un fluide newtonien de viscosité uniforme, l'analyse dimensionnelle montre que ce nombre de Peclet peut, a priori, être exprimé en fonction du nombre de Reynolds de rotation :

$$Pe = f(Re) \text{ avec } Pe = \frac{v_{\theta, \text{lames}}(R_e - R_{eq})}{D_{m, \text{max}}} \quad (\text{Equation VI - 2})$$

$$\text{et } Re = \frac{v_{\theta, \text{lames}} R_e}{\nu} \quad (\text{Equation VI - 3})$$

Toutefois, l'étude d'identification expérimentale (Leal, 2008) a montré que le nombre de Reynolds a peu d'influence et que le nombre de Peclet peut être considéré comme constant :  $Pe \cong 640$  (Annexe4).

On peut interpréter ceci en considérant que, dans la zone balayée par les lames, des tourbillons transportent des particules de fluide de la paroi ( $r=R_e$ ) vers l'intérieur ( $r=R_{eq}$ ) et

inversement avec des fluctuations de vitesse radiale proportionnelles à la vitesse tangentielle du bord d'attaque des lames. La densité de flux pour une concentration C s'écrivant :

$$\frac{1}{2} \left| v_{\text{radial}} \right| \left( C_{\{R_e\}} - C_{\{R_{eq}\}} \right) = D_m \frac{\Delta C}{\Delta R} \quad (\text{Equation VI - 4})$$

avec  $D_m = \frac{1}{2} \left| v_{\text{radial}} \right| (R_e - R_{eq}) \approx \frac{v_{\theta, \text{lames}}}{Pe} (R_e - R_{eq})$  (Equation VI - 5)

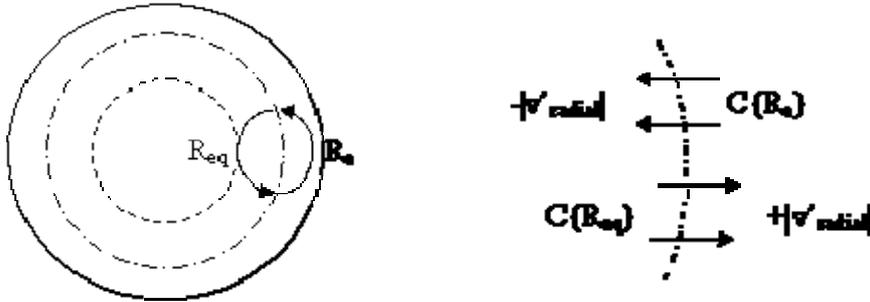


Figure VI-3. Densité de flux entre  $R_e$  et  $R_{eq}$

La détermination du profil de vitesse tangentielle peut s'avérer utile pour comparer le couple mesuré sur le cylindre intérieur avec une prédiction. Pour les conditions aux limites, on s'appuie sur l'étalonnage du rhéomètre racleur avec des liquides Newtoniens et non-Newtoniens qui a fait apparaître que tout se passe comme si un cylindre plein ayant un rayon équivalent  $R_{eq}$  entraînait le fluide à la vitesse angulaire des lames racleuses  $\Omega_{\text{lames}}$ . Le sorbet est considéré comme un fluide Newtonien dont la viscosité dépend de celle de la solution résiduelle et de la fraction volumique de glace.

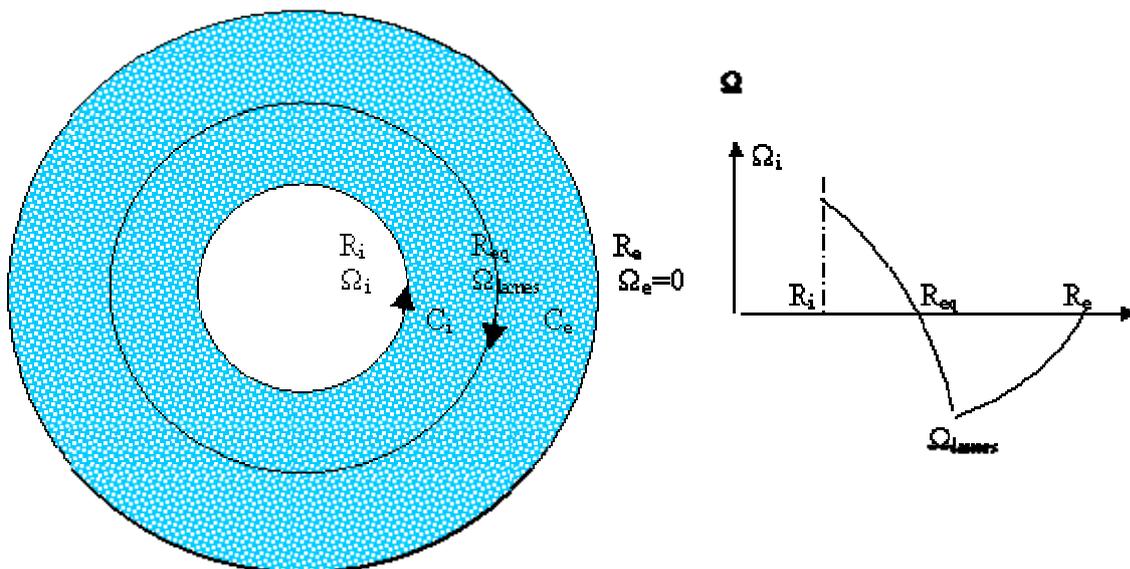


Figure VI-4. Profil de vitesse tangentielle entre  $R_i$  et  $R_e$ .

La masse volumique du sorbet est supposée constante, bien qu'en réalité la glace occupe plus de volume que l'eau<sup>6</sup> car sinon il serait impossible de considérer un système à frontière fixe.

### ***VI.1.2 Représentation de la nucléation, de la croissance et de la migration des cristaux : approche par bilan de population***

On considère des volumes élémentaires représentatifs (VER) au sein desquels, des cristaux de taille critique apparaissent (nucléation) et grossissent en fonction de l'écart à l'équilibre thermodynamique. En cristallisation, cet écart est souvent exprimé par une différence de concentration molaire du constituant qui cristallise (ici l'eau). Il s'agit de la différence entre la moyenne volumique sur un VER de la concentration en eau de la solution résiduelle ( $C_{\text{eau}}$ ) et de la concentration à l'équilibre thermodynamique à la température moyenne du VER ( $C_{\text{sat}}(T)$ ). Nous raisonnerons plutôt avec l'écart de température  $T_{\text{sat}}(\omega) - T$ , où  $\omega$  est la fraction massique de soluté dans la solution résiduelle, ce qui est presque équivalent et nous semble plus parlant (écart par rapport à la courbe du liquidus).

$$C_{\text{eau}} - C_{\text{sat}}\{T\} = C_{\text{sat}}\{T_{\text{sat}}\{C_{\text{eau}}\}\} - C_{\text{sat}}\{T\} \approx \frac{dC_{\text{sat}}}{dT}(T_{\text{sat}}\{C_{\text{eau}}\} - T) = \frac{dC_{\text{sat}}}{dT}(T_{\text{sat}}\{\omega\} - T) \quad ^7$$

(Equation VI-6)

L'attrition, la fragmentation et l'agglomération ne sont pas prises en compte.

La géométrie des cristaux n'est pas prise en compte (on ne tient pas compte d'une croissance différenciée dans des directions différentes). Leur taille est caractérisée par le diamètre de la sphère ayant le même volume. Il s'agit d'une hypothèse simplificatrice, les formes des cristaux pouvant être assez variées.

La vitesse de croissance est supposée indépendante de la taille et fonction de l'écart à l'équilibre en terme de température :

$$G = \beta(T_{\text{sat}}(\omega) - T)^{\gamma} \quad \text{(Equation VI-7)}$$

<sup>6</sup> On suppose en fait que le volume massique partiel de la glace est égal à celui de l'eau et que le volume massique partiel du saccharose est constant. Finalement cela revient à considérer que la masse de sorbet contenu dans un espace annulaire (entre  $r$  et  $r+dr$ ) est constante au cours du temps.

<sup>7</sup>  $C_{\text{sat}}$  est la fonction inverse de  $T_{\text{sat}}$

Nous n'avons testé que le cas linéaire :  $\gamma=1$ . Il faut remarquer que  $G$  peut être négatif car des cristaux peuvent diffuser vers des zones plus chaudes que la température de saturation. Par souci de simplification, la fonte obéit à la même loi que la croissance.

Les cristaux apparaissant par nucléation ont tous la même taille :  $L_c$ . La loi suivante a été implémentée :

$$B = \alpha (T_{\text{sat}}(\omega) - T)^\delta + \zeta (T_{\text{sat}}(\omega) - T) \phi_g^K \quad (\text{Equation VI-8})$$

Le premier terme peut rendre plutôt compte d'une nucléation primaire homogène, le second d'une nucléation secondaire homogène. Nous n'avons testé que le cas linéaire en écart de température:  $\delta=1$ ,  $\zeta=0$ .

On peut envisager l'arrachement de petits cristaux par les lames racleuses au niveau de la paroi froide. Ceci pourrait être apparenté à une forme de nucléation et se traduire par un terme source dans la condition aux limites (paroi froide) pour une classe de particule de taille fixée. Mais nous n'avons pas testé cette éventualité.

Les lames racleuses ont une action de mélange radial qui fait que des particules de fluide transportent des cristaux formés près de la paroi froide vers le centre de l'échangeur alors que d'autres ramènent du fluide moins chargé en cristaux. Ceci est traduit dans notre modèle par un terme de diffusion sur le nombre de cristaux de chacune des classes de taille. Ces particules de fluide transportent de la même manière les cristaux, la solution résiduelle et l'énergie. **La diffusivité de mélange est donc la même pour tous les phénomènes.**

On néglige la vitesse de glissement entre les cristaux et la solution<sup>8</sup>, la diffusion brownienne des cristaux<sup>9</sup> et la diffusion moléculaire de soluté dans la solution<sup>10</sup>. Ainsi, la fraction massique de

<sup>8</sup> En fait, au sein d'un VER, la vitesse des cristaux peut différer de celle de la solution pour différentes raisons : poussée d'Archimède et effet centripète (du fait de la différence de masse volumique entre solution et glace) et interaction entre cristaux (surtout à concentration de glace élevée).

<sup>9</sup> Cet effet est a priori négligeable car les cristaux sont typiquement plus grands que le micron

<sup>10</sup> En fait, près de la paroi froide, davantage d'eau passe à l'état solide que loin de la paroi froide. La solution résiduelle y est donc plus concentrée en soluté ce qui induit une diffusion de soluté. Néanmoins la diffusivité moléculaire en phase liquide est très faible ( $<10^{-9}$  m<sup>2</sup>/s).

soluté dans le sorbet (kg de soluté par kg de mélange de solution et de glace) reste constante et égale à la fraction massique initiale (supposée uniforme avant congélation). En d'autres termes, le mélange est dû à l'échange de particules de fluide entre différentes positions radiales, ces particules de fluide (contenant à la fois de la solution résiduelle et des particules) diffèrent par la concentration en cristaux pour chacune des classes de tailles mais transportent la même quantité de soluté par unité de volume de sorbet.

### VI.1.3 Equations constitutives

Le modèle est basé sur deux équations de conservation :

- celle de l'énergie qui fait intervenir l'énergie interne par unité de volume qui est fonction de la position radiale et du temps  $\mathbf{u}(\mathbf{r},\mathbf{t})$ .
- celle du nombre de cristaux dans chaque classe de taille qui fait intervenir la fonction de distribution de taille des cristaux  $\psi(L,r,t)$ .

où  $\psi(L,r,t)dL$  représente le nombre de cristaux de taille comprise entre  $L$  et  $L+dL$  par unité de volume à la position  $r$  et à l'instant  $t$ . On peut schématiquement représenter ce problème par la figure suivante :

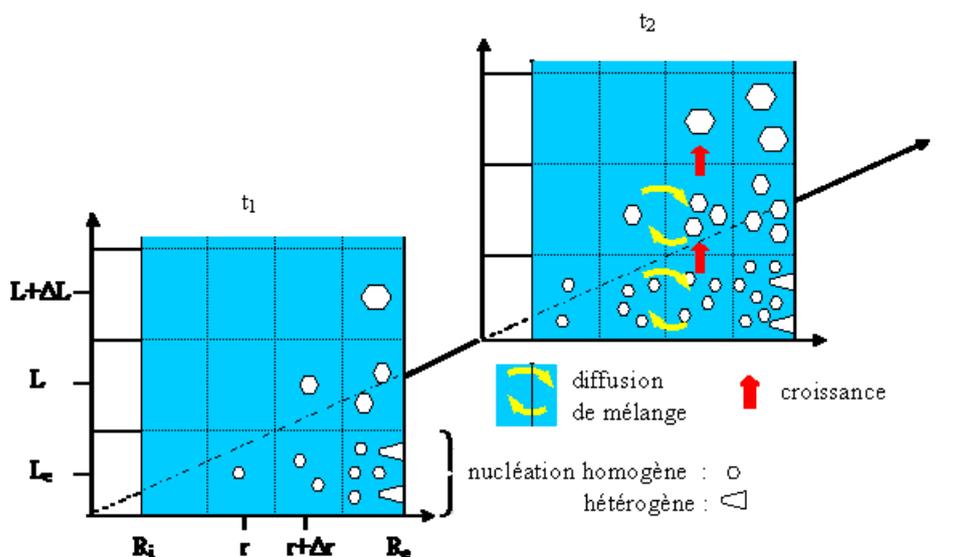


Figure VI-5. La distribution de taille des cristaux en fonction de la position radiale et les différents mécanismes considérés.

□ **L'équation de bilan de population (PB : population balance)**

D'une manière générale, cette équation s'écrit :

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} + \vec{v} \cdot \vec{\nabla} \psi + \frac{\partial}{\partial L} (G \cdot \psi) = B \delta(L - L_c) + \vec{\nabla} \cdot (D_m \vec{\nabla} \psi) \quad (\text{Equation VI-9})$$

$$\text{c.a.d. en 1D radial} \quad \frac{\partial \psi}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial L} (G \cdot \psi) = B \delta(L - L_c) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r D_m \frac{\partial \psi}{\partial r}) \quad (\text{Equation VI-10})$$

où G et B représentent les vitesses de croissance et de nucléation qui sont des fonctions croissantes de  $(T_{\text{sat}}(\omega) - T)$ ,  $\delta$  étant la fonction de Dirac. Dans un premier temps les fonctions G et B ont été considérées comme linéaires :

$$G = \beta (T_{\text{sat}}(\omega) - T) \quad (\text{Equation VI-11}) \quad , \quad B = \alpha (T_{\text{sat}}(\omega) - T) \quad \text{si } (T < T_{\text{sat}}(\omega)) \quad (\text{Equation VI-12})$$

**La condition initiale** est :

-  $\psi(\mathbf{L}, \mathbf{r}, \mathbf{t}=\mathbf{0}) = \mathbf{0}$ , si la température initiale (supposée uniforme) est supérieure à la température de congélation commençante ou si l'on part en état de surfusion.

-  $\psi(\mathbf{L}, \mathbf{r}, \mathbf{t}=\mathbf{0}) = \psi_0 \delta(\mathbf{L} - \mathbf{L}_0)$ , si la température initiale est inférieure à la température de congélation commençante en l'absence de surfusion, comme c'est le cas dans nos expériences où l'on réalise un ensemencement préalable au refroidissement. On considère alors que tous les cristaux initialement présents ont la même taille ( $L_0$ ). On calcule la fraction de glace en supposant l'équilibre thermodynamique et on en déduit le nombre de particules par unité de volume.

**Les conditions aux limites** de cette équation (dans la direction r) sont :  $\partial \psi / \partial r = 0$  en  $r = R_i$  et  $r = R_e$  (pas de diffusion à travers les parois cylindriques intérieure et extérieure, pas de 'nucléation' hétérogène par arrachement de cristaux sur la paroi froide raclée)

Dans la direction L,  $\psi = 0$  pour  $L < L_c$  il n'est donc pas nécessaire d'écrire une condition aux limites en  $L=0$  ou en  $L=L_c$ . A priori la croissance en taille des cristaux est illimitée, mais il est peut être plus pratique numériquement de considérer que G tend vers 0 lorsque L atteint une valeur  $L_{\text{max}}$  ( $G = 0$  en  $L=L_{\text{max}}$ ).

### □ Equation de conservation de l'énergie

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, notée  $u$  ; une équation d'état reliant  $u$ ,  $T$  et  $\phi_g$ .

$$\frac{\partial u}{\partial t} + \vec{v} \cdot \vec{\nabla} u = \vec{\nabla} \cdot (\lambda_{app} \vec{\nabla} T + D_m \vec{\nabla} u) + q_{visqueux} \quad (\text{Equation VI-13})$$

$$\text{c.a.d. en 1D radial } \frac{\partial u}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r(\lambda_{app} \frac{\partial T}{\partial r} + D_m \frac{\partial u}{\partial r})) + q_{visqueux} \quad (\text{Equation VI-14})$$

En considérant des capacités thermiques massiques constantes par rapport à la température pour chacun des constituants, en négligeant la chaleur de mélange et en prenant comme référence  $T=0^\circ\text{C}$ , l'équation d'état s'écrit :

$$u = \underbrace{\frac{\phi_g}{\hat{V}_e}}_{\substack{\text{kg de glace} \\ \text{m}^3 \text{ de sorbet}}} (-\Delta H_f + C_{pg} T) + \underbrace{\frac{\omega_0}{\hat{V}}}_{\substack{\text{kg de soluté} \\ \text{m}^3 \text{ de sorbet}}} C_{ps} T + \underbrace{\left( \frac{1-\omega_0}{\hat{V}} - \frac{\phi_g}{\hat{V}_e} \right)}_{\substack{\text{kg d'eau (liquide ou glace)} \\ \text{m}^3 \text{ de sorbet}}} C_{pe} T \quad (T \text{ en } ^\circ\text{C}) \quad (\text{Equation VI-15})$$

où  $\Delta H_f$  est la chaleur latente de fusion à  $0^\circ\text{C}$  par unité de masse.

$C_{pg}$ ,  $C_{ps}$  et  $C_{pe}$  sont les capacités thermiques massiques de la glace, du soluté et de l'eau.

En négligeant la différence de capacité thermique de l'eau et de la glace (ce qui revient à considérer que la chaleur de fusion est indépendante de la température), on a :

$$u = -\frac{\Delta H_f}{\hat{V}_e} \phi_g + \left( \frac{\omega_0 C_{ps} + (1-\omega_0) C_{pe}}{\hat{V}} \right) T \quad (\text{Equation VI-16})$$

En considérant les particules comme des sphères on peut exprimer la fraction volumique de glace  $\phi_g$  à la position  $r$  et au temps  $t$  à partir de  $\psi$  :

$$\phi_g(r, t) = \int_{0 \text{ ou } L_c}^{\infty \text{ ou } L_{\max}} \psi(L, r, t) \frac{\pi L^3}{6} dL \quad (\text{Equation VI - 17})$$

On peut alors exprimer explicitement  $T$  en fonction de  $u$  et  $\phi_g$  ainsi que son gradient :

$$T = a u + b \phi_g \quad \vec{\nabla} T = a \vec{\nabla} u + b \vec{\nabla} \phi_g = a \vec{\nabla} u + b \int_0^{\infty} \vec{\nabla} \psi \frac{\pi L^3}{6} dL \quad (\text{Equation VI - 18})$$

$$\text{avec } a = \frac{\hat{V}}{\omega_0 C_s + (1 - \omega_0) C_e} = \frac{1}{\rho_{\text{solution}} C_{\text{solution}}} \quad (\text{Equation VI - 19})$$

$$\text{et } b = \frac{\Delta H_f}{\omega_0 C_s + (1 - \omega_0) C_e} \frac{\hat{V}}{\hat{V}_e} = \frac{\Delta H_f}{C_{\text{solution}}} \frac{\rho_{\text{eau(pure)}}}{\rho_{\text{solution}}} \quad (\text{Equation VI - 20})$$

$$\text{On a donc en 1D radial } \frac{\partial u}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \left( \lambda_{\text{app}} \left( a \frac{\partial u}{\partial r} + b \int_0^{\infty} \frac{\partial \psi}{\partial r} \frac{\pi L^3}{6} dL \right) + D_m \frac{\partial u}{\partial r} \right) \right) + q_{\text{visqueux}} \quad (\text{Equation VI - 21})$$

**La condition initiale** est :  $u = T_0/a$  si  $\phi_{g,0} = 0$ ,  $u = T_0/a + b/a \phi_{g,0}$  sinon.

**Les conditions aux limites** sont :

$$\text{- En } r=R_e, \quad u = T_p/a - (b/a) \phi_g = T_p/a - (b/a) \int_0^{\infty} \psi \frac{\pi L^3}{6} dL$$

où  $T_p$  est la température de paroi qui est une fonction connue du temps.

$$\text{- En } r=R_i, \quad \lambda_{\text{app}} \frac{\partial T}{\partial r} + D_m \frac{\partial u}{\partial r} = 0 \quad \text{ce qui se réduit à } \frac{\partial u}{\partial r} = 0 \quad \text{car par ailleurs } \frac{\partial \psi}{\partial r} = 0$$

Remarque : le code de calcul permet en fait d'imposer une condition de Cauchy mais nous n'avons testé que la condition de Dirichlet en  $r = R_e$  (coefficient d'échange quasiment infini :  $10^4 \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$ ) et la condition de Neumann à flux nul en  $r = R_i$  (coefficient d'échange nul).

□ **Estimation de la fraction massique en soluté dans la solution résiduelle et de la température de saturation**

La connaissance de  $\phi_g$  permet de calculer la fraction massique de soluté dans la solution résiduelle :  $\omega$ . En effet, d'après les hypothèses énoncées plus haut, la fraction massique de soluté dans le sorbet (kg de soluté par kg de mélange de solution et de glace) reste constante et égale à la fraction massique initiale (supposée uniforme avant congélation). D'où :

$$a_0 = (1 - X_{mg})a \quad (\text{Equation VI-22}) \quad \text{où } X_{mg} \text{ est la fraction massique de glace}$$

Par ailleurs, la fraction massique de glace est liée à la fraction volumique par la relation :

$$X_{m,g} = (\rho_e / \rho)\phi_g \quad (\text{Equation VI-23})$$

où  $\rho_e$  et  $\rho$  sont respectivement la masse volumique de l'eau supposée égale à celle de la glace et la masse volumique de la solution ou du sorbet supposé constante (c.f. Annexe5).

La température de saturation en fonction de la concentration en saccharose dans la solution résiduelle (courbe du liquidus) est estimée d'après la corrélation de Bubnik (1995) :

$$T_{\text{sat}}\{\omega\} = -(5,1757\omega + 13,27\omega^2 - 24,16\omega^3 + 75,52\omega^4) \quad \text{avec } (T \text{ en } ^\circ\text{C}) \quad (\text{Equation VI-24})$$

### □ Estimation des propriétés de transport

La **conductivité thermique** du mélange diphasique est une fonction de celles de la solution et de la glace ainsi que de la fraction massique de glace. La relation de Maxwell (dispersion de particules de glace dans un milieu continu de solution) a été utilisée :

$$\lambda_{\text{app}} = \lambda_{\text{solution}} \left[ \frac{2\lambda_{\text{solution}} + \lambda_{\text{glace}} - 2\phi_g (\lambda_{\text{solution}} - \lambda_{\text{glace}})}{2\lambda_{\text{solution}} + \lambda_{\text{glace}} + \phi_g (\lambda_{\text{solution}} - \lambda_{\text{glace}})} \right] \quad (\text{Equation VI-25})$$

La conductivité de la solution résiduelle de saccharose est fonction de la température et de la concentration (Baloh 1967)

$$\lambda_{\text{solution}} = (1-\omega) (0,563 + 1,976 \cdot 10^{-3} T - 7,847 \cdot 10^{-6} T^2) + \omega (0,2606 + 0,8 \cdot 10^{-3} T - 2,381 \cdot 10^{-6} T^2)$$

( $\lambda$  en  $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  et  $T$  en  $^{\circ}\text{C}$ ) (Equation VI-26)

La conductivité de la glace est fonction de la température (Bel, 1996)

$$\lambda_{\text{glace}} = 2,24 + 5,975 \cdot 10^{-3} (-T)^{1,156} \quad (\lambda \text{ en } \text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \text{ et } T \text{ en } ^{\circ}\text{C}) \quad (\text{Equation VI-27})$$

Le mélange diphasique est considéré comme Newtonien (bien que nous ayons mentionné un caractère rhéofluidifiant). La viscosité du mélange dépend de celle de la solution résiduelle et de la fraction volumique de glace. On utilise la relation de Thomas (1965) pour la viscosité des suspensions concentrées :

$$\mu_{\text{app}} = \mu_{\text{sol,rés}} \left( 1 + 2,5\phi_g + 10,05\phi_g^2 + 0,00273 \exp(16,6\phi_g) \right) \quad (\text{Equation VI-28})$$

La viscosité de la solution résiduelle de saccharose est estimée par la relation proposée par Génotelle (1978) :

$$\mu_{\text{sol,rés}} = 10^{-3} * 10^{\left( 22.46N - 0.114 + M(1.1 + 43.1N^{1.25}) \right)} \quad (\text{Equation VI-29})$$

$$\text{avec : } N = \alpha * 100 / (1900 - 1800\alpha) \quad (\text{Equation VI-30})$$

$$M = (30 - T) / (91 + T) \quad (\text{Equation VI-31})$$

T = température (en °C)

### □ Calcul des couples et de la dissipation visqueuse

En négligeant l'inertie mécanique du fluide, le couple entre  $R_i$  et  $R_{eq}$ , noté  $C_i$ , est constant, de même le couple entre  $R_{eq}$  et  $R_e$ , noté  $C_e$ , est constant. En notant  $h$  la hauteur de fluide, pour un fluide Newtonien, on a pour la partie intérieure :

$$C_i = r \cdot 2\pi r h \cdot \tau_{r\theta} = 2\pi h r^2 \cdot \mu \dot{\gamma} = \text{cste} \quad (\text{Equation VI-32}) \text{ avec } \dot{\gamma} = r \frac{d\Omega}{dr} \quad (\text{Equation VI-33})$$

$$\text{d'où } \Omega_{\text{lames}} - \Omega_i = \frac{C_i}{2\pi h} \int_{R_i}^{R_e} \frac{1}{r^3 \mu} dr \quad (\text{Equation VI-34}) \text{ qui permet de calculer } C_i$$

La démarche est similaire pour  $R_{eq} < r < R_e$  :

$$C_i = \frac{2\pi h \cdot (\Omega_{\text{lames}} - \Omega_i)}{\int_{R_i}^{R_{eq}} \frac{1}{r^3 \mu} dr} \text{ et } C_e = \frac{2\pi h \cdot (\Omega_e - \Omega_{\text{lames}})}{\int_{R_{eq}}^{R_e} \frac{1}{r^3 \mu} dr} \quad (\text{Equation VI-35})$$

Dans l'intégrale  $\mu$  est fonction du rayon via la fraction de glace et la viscosité de la solution résiduelle qui est elle-même une fonction de la température et de la concentration comme nous l'avons vu plus haut.

Une fois connu les couples, on peut en déduire les vitesses tangentielles et la dissipation visqueuse

$$v_\theta(r) = r \cdot \Omega(r) \quad (\text{Equation VI-36}) \text{ avec } \Omega(r) = \Omega_i + \frac{C_i}{2\pi h} \int_{R_i}^r \frac{1}{r'^3 \mu} dr' \quad (\text{Equation VI-37})$$

$$q_{\text{visqueux}} = \mu \dot{\gamma}^2 \quad (\text{Equation VI-38}) \text{ avec } \dot{\gamma} = \frac{C_i}{2\pi \cdot h r^2 \mu} \quad (\text{Equation VI-39})$$

## **VI.2 RESOLUTION DES EQUATIONS**

L'équation de bilan de population a été discrétisée (en  $L$ ) par la méthode des classes. En discrétisant le problème en  $N$  classes de cristaux de 'largeur'  $\Delta L$  avec une première classe centrée sur  $L_c$  et en remplaçant le gradient de température par son expression en fonction de  $u$  et  $\psi$ , on obtient un système de  $N+1$  équations aux dérivées partielles (en  $r$  et  $t$  pour l'approche 1D radiale).

Ces équations ont été discrétisées (en  $r$ ) par la méthode des volumes finis.

Un schéma explicite a été utilisé pour la discrétisation temporelle (en  $t$ ). Le pas de temps est calculé de telle sorte que les nombres de Fourier de maille correspondant à la diffusion thermique et à la diffusion de mélange soient nettement inférieurs à  $\frac{1}{2}$  pour obtenir un schéma stable.

Le code a été implémenté avec le logiciel Matlab<sup>R</sup>. Il est possible de tester l'influence du nombre de classes, du nombre de mailles et du critère de Fourier de maille.

L'annexe6 donne quelques détails sur la résolution

## **VI.3 ESTIMATION DE LA DISTRIBUTION DES LONGUEURS DE CORDE D'APRES LA DISTRIBUTION DE TAILLE (DIAMETRES)**

La distribution de taille obtenue par le code de calcul n'est pas directement comparable aux résultats expérimentaux pour deux raisons :

- la distribution simulée comporte  $N$  classes de largeur constante  $\Delta L$  alors que la distribution expérimentale est exprimée à l'aide de 90 classes logarithmiques entre 1 et 1000  $\mu\text{m}$  (soit 3 décades) de largeur croissante.
- La distribution simulée porte sur le diamètre de sphères ayant même volume que les cristaux alors que la distribution obtenue par FBRM porte sur des longueurs de cordes

**Pour le passage en classe logarithmiques** on procède de la façon suivante :

La classe logarithmique  $k$  ( $k$  allant de 1 à 90) comprend les particules de taille comprise entre

$L_k$  et  $L_{k+1}$  avec  $L_k = 10^{\frac{3 \cdot k - 1}{90}} \cdot 10^{-6} \text{ m}$  et  $L_{k+1} = 10^{\frac{3 \cdot k}{90}} \cdot 10^{-6} \text{ m} = L_k (1 + \Delta\epsilon)$  avec  $\Delta\epsilon = (10^{3/90} - 1) = 8\%$ .

Le nombre de cristaux par  $\text{m}^3$  dans la classe logarithmique  $k$  vaut :

$$n_k = \int_{L_k}^{L_{k+1}} \varphi\{L\} dL \cong \varphi\{L_{k+1/2}\} (L_{k+1} - L_k) \quad \text{(Equation VI-40)}$$

$$\text{avec, } L_{k+1/2} = 10^{\frac{3 \cdot k - 1/2}{90}} \cdot 10^{-6} \text{ m} \quad \text{(Equation VI-41)}$$

où  $\varphi\{L_{k+1/2}\}$  est obtenu par interpolation linéaire des données de la simulation par laquelle on connaît  $\varphi$  en  $N$  points

**Pour le passage des diamètres aux cordes**, on procède de la façon suivante :

On considère qu'un faisceau laser focalisé qui intercepte une particule (supposée sphérique) la coupe à une distance aléatoire (équi-répartie) du centre de la particule

Supposons d'abord que toutes les particules ont un même diamètre  $L$ . Pour qu'une corde mesurée  $c_m$  soit supérieure à une valeur  $c$ , il faut que la distance  $r_m$  entre le centre de la particule et le faisceau laser soit tel que :  $r_m < r = \sqrt{(L/2)^2 - (c/2)^2}$ . Ceci a une probabilité de  $2r/L = \sqrt{1 - (c/L)^2}$  (voir figure ci-dessous)

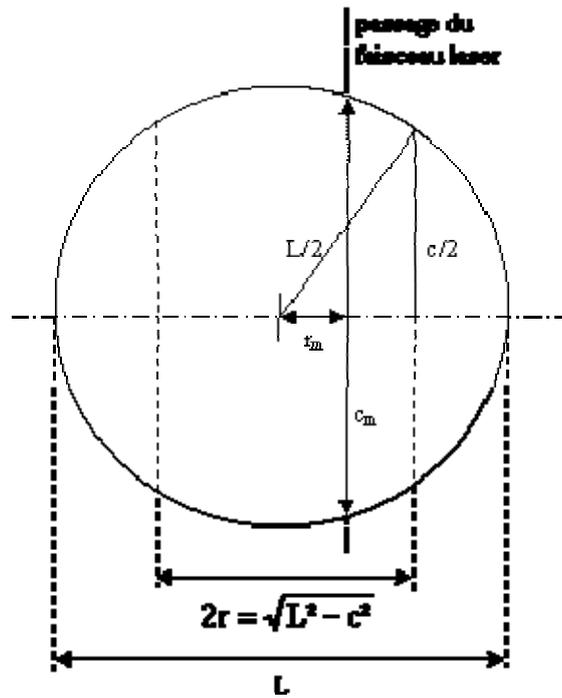


Figure VI-6. Calcul de probabilité pour que le faisceau laser de la sonde FBRM intercepte une particule sphérique de rayon L et mesure une taille de corde  $c_m$ .

La probabilité que  $c_m < c$  (pour  $0 < c < L$ ) vaut donc :  $1 - \sqrt{1 - (c/L)^2}$

Finalement on a :  $P\{c_m < c\} = f\{c/L\}$  où  $f : x \rightarrow 1 - \sqrt{1 - x^2}$  pour  $0 < x < 1$   
 $x \rightarrow 1$  pour  $x > 1$

La densité de probabilité du rapport entre corde mesurée et diamètre de particule est donc :

$f'(c/L)$  où  $f' : x \rightarrow x / \sqrt{1 - x^2}$  pour  $0 < x < 1$   
 $x \rightarrow 0$  pour  $x > 1$

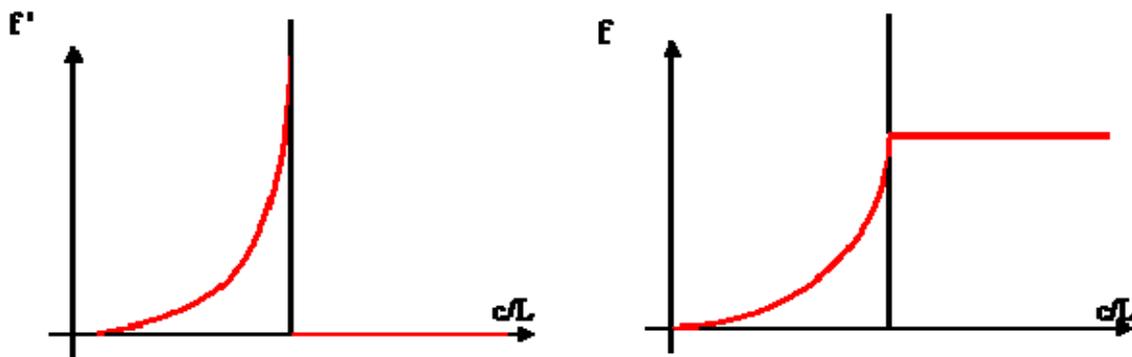


Figure VI-7. Fonction de distribution ( $f'$ ) et de répartition  $f$  pour une suspension monodisperse de sphères de diamètre L.

Considérons maintenant une population de particules caractérisée par sa distribution logarithmique de diamètre  $\psi' \{L\}$ . C'est-à-dire que  $\psi' \{L\} \cdot dx$  représente le nombre de particules par  $m^3$  de diamètre compris entre  $L$  et  $L \cdot (1+dx) = L+dL$  avec  $dL=L \cdot dx$ .

La fraction de ces particules (de diamètre compris entre  $L$  et  $L \cdot (1+dx)$ ) dont la corde mesurée sera comprise entre  $c$  et  $c \cdot (1+dx')$  est égale à  $f' \{c/L\} dx'$

Sur toute la population de particules d'un  $m^3$ , le nombre de cordes mesurées entre  $c$  et  $c \cdot (1+dx')$  sera donc :  $\psi^* \{c\} dx' = \left( \int_{0 \text{ ou } L_c}^{\infty \text{ ou } L_{\max}} \psi' \{L\} f' \left\{ \frac{c}{L} \right\} dx \right) dx'$  (Equation VI-42)

où  $\psi^*$  représente la distribution logarithmique des longueurs de corde qui pourra être comparée aux mesures FBRM.

Concrètement dans le code de calcul, pour chaque classe logarithmique de diamètre d'indice  $k$  (diamètre compris entre  $L_k$  et  $L_{k+1}$ ) le nombre de particules est distribué dans les classes logarithmiques de longueur de corde d'indice 1 à  $k$  selon la fonction  $f'$ . Ainsi la proportion de particules de la classe de diamètre  $k$  allant dans la classe de longueur de corde  $k-m$  est égale à :

$$\int_{L_{k-m}/L_k}^{L_{k-m+1}/L_k} f' \{x\} dx = f \left\{ \frac{L_{k-m+1}}{L_k} \right\} - f \left\{ \frac{L_{k-m}}{L_k} \right\} \quad \text{(Equation VI-43)}$$

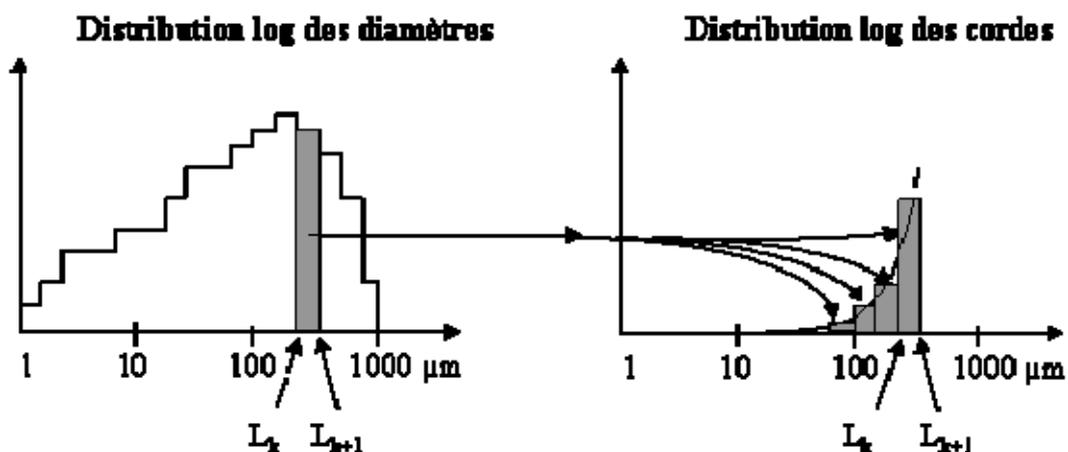


Figure VI-8. Transformation d'une distribution de diamètres (CSD) en une distribution de cordes (CLD).

Il faut néanmoins garder en mémoire que l'on fait de nombreuses hypothèses :

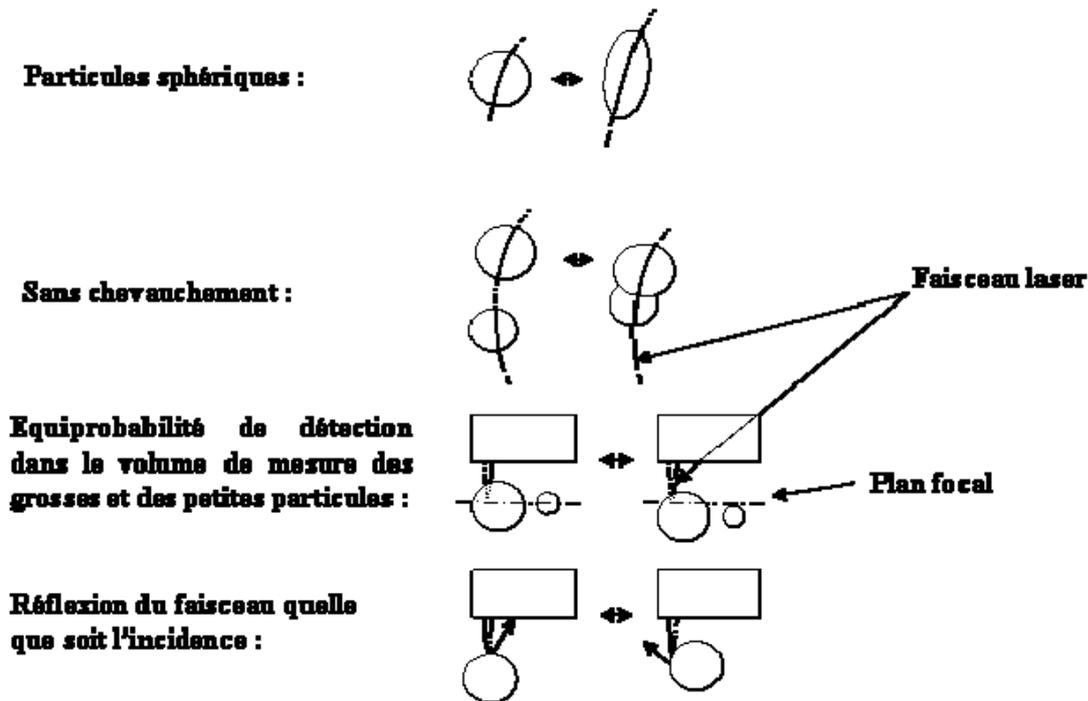


Figure VI-9. Hypothèses pour la transformation du diamètre d'une particule en une mesure de corde.

#### VI.4 CONFRONTATION AVEC DES MESURES EXPERIMENTALES ET ANALYSE DE SENSIBILITE DU MODELE A QUELQUES PARAMETRES

Cette partie présente une confrontation de résultats expérimentaux et de simulations, ainsi que l'étude de la sensibilité de notre modèle à différents paramètres : la taille initiale des cristaux  $L_0$ , le coefficient de nucléation  $\alpha$ , le coefficient de croissance  $\beta$  et la taille critique des cristaux  $L_c$ . Il ne s'agit que d'une première confrontation avec des valeurs de paramètres ajustés grossièrement par tâtonnement. Une étude ultérieure plus approfondie qui comportera une identification plus précise de ces paramètres est prévue. Les résultats présentés ont été obtenus avec 0,5 mm comme pas d'espace et 90 classes de particules, cette discrétisation a été choisie suite à une étude de sensibilité effectuée par Leal (2008) dans un cas similaire.

La confrontation modèle/expérience est présentée pour un seul essai dans les conditions de référence (solution de 30% en sucre, vitesse de raclage de 300 tr/min et température du bain de refroidissement de  $-20^\circ\text{C}$ ). La température initiale du sorbet est  $T_0 = -2,95^\circ\text{C}$ . La vitesse du mobile est considérée nulle, comme dans le cas des essais avec la sonde FBRM. Nous présentons les évolutions de la température du sorbet, de la fraction volumique de glace, de la taille moyenne de corde en fonction du temps, à la position radiale de la sonde Pt100 estimée à  $r = 11,75\text{mm}$  ainsi

que le couple exercé sur le mobile. L'évolution de la température moyenne de paroi mesurée est utilisée dans la condition aux limites thermiques du modèle.

### VI.4.1 Sensibilité du modèle à la taille initiale $L_0$

Nous avons d'abord effectué quelques simulations préliminaires pour estimer l'ordre de grandeurs des coefficients de nucléation et de croissance. Ces coefficients ont été respectivement estimés à  $\alpha = 5.10^{18}$  nb.s<sup>-1</sup>m<sup>-3</sup>K<sup>-1</sup> et  $\beta = 10^{-6}$  ms<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>. Puis, nous avons étudié l'influence du diamètre initial des cristaux (supposés sphériques) dans le modèle :  $L_0$  respectivement égal à 25, 21 et 16  $\mu\text{m}$ . Ces valeurs ont été fixées en prenant en compte la valeur initiale mesurée par la sonde.

Nous observons un décalage entre la valeur expérimentale de température du sorbet et celles simulées : la température mesurée est inférieure à celles des différentes simulations. Les figures VI-10 et VI-11 montrent que la taille initiale des cristaux n'a pas d'effet sur la température simulée du sorbet et sur le couple simulé. Nous observons également un décalage entre les valeurs simulées et celles mesurées du couple.

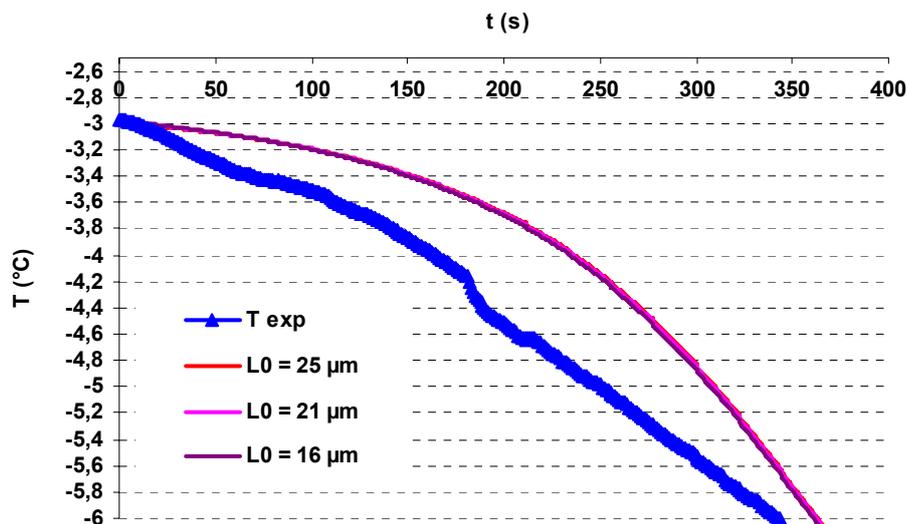


Figure VI-10. Evolution des températures expérimentales et simulées du sorbet lors de la congélation dans les conditions de références en fonction de la taille initiale  $L_0$  ( $\alpha = 5.10^{18}$ ,  $\beta = 10^{-6}$ ,  $L_c = 1\mu\text{m}$  et  $T_0 = -2,95$  °C, position radiale  $r = 11,75$  mm).

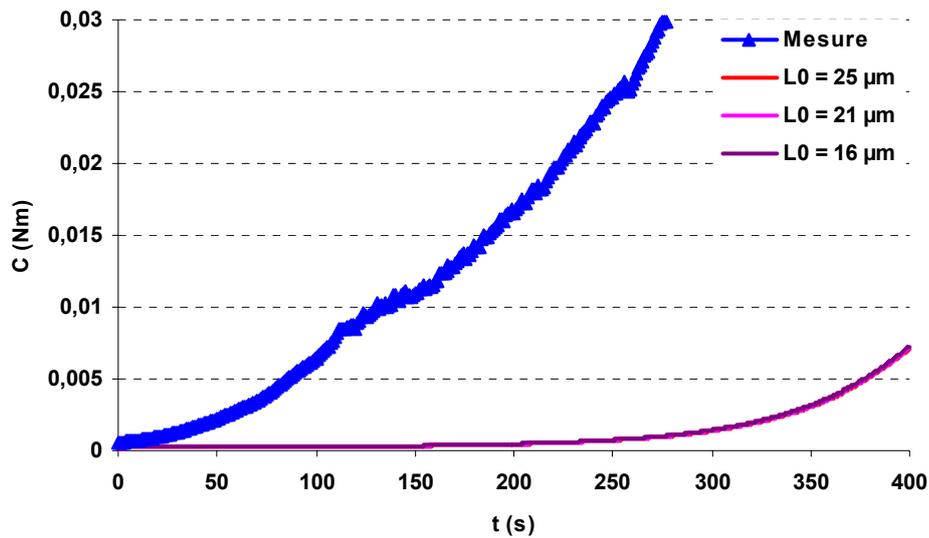


Figure VI-11. Evolution des couples expérimentales et simulées dans le sorbet lors de la congélation dans les conditions de références en fonction de la taille initiale  $L_0$  ( $\alpha = 5.10^{18}$ ,  $\beta = 10^{-6}$ ,  $L_c = 1\mu\text{m}$  et  $T_0 = -2,95\text{ °C}$ ).

Ce décalage est attendu suite à l'étude rhéologique qui a montré la grande différence entre la viscosité apparente du sorbet déduite par analogie de Couette à partir des mesures du couple et les valeurs fournies par les relations théoriques (Thomas + Génotelle) également utilisées dans les simulations. D'autre part, lors des simulations, la vitesse du mobile a été considérée comme nulle ( $N_{\text{rac}} = 300\text{ tr/min}$ ) contrairement à l'essai où le mobile tourne à  $100\text{ tr/min}$  ( $N_{\text{rel}} = 400\text{ tr/min}$ ). Ce décalage est observé lors de toutes les simulations et il nous a donc semblé inutile de présenter les simulations par la suite de ce travail.

La Figure VI-12 présente l'évolution de la fraction volumique de la glace. Pour la simulation, cette fraction est obtenue à partir de la distribution de taille des cristaux alors que la valeur expérimentale  $\Phi_{\text{vg,eq}}$  est obtenue à partir de la température avec l'hypothèse de l'équilibre thermodynamique. A un instant donné, la fraction de glace avec l'hypothèse de l'équilibre thermodynamique ( $\Phi_{\text{vg,eq}}$ ) est supérieure aux différentes valeurs simulées. Ceci pourrait s'expliquer par un écart à l'équilibre mais également par des artefacts de mesure déjà évoqués ou un mauvais paramétrage du modèle. Des mesures de concentration de la solution résiduelle seraient utiles pour avoir plus d'éléments sur ce point. Enfin, La taille initiale des cristaux n'a pas cependant d'effet sur les fractions de glace simulées.

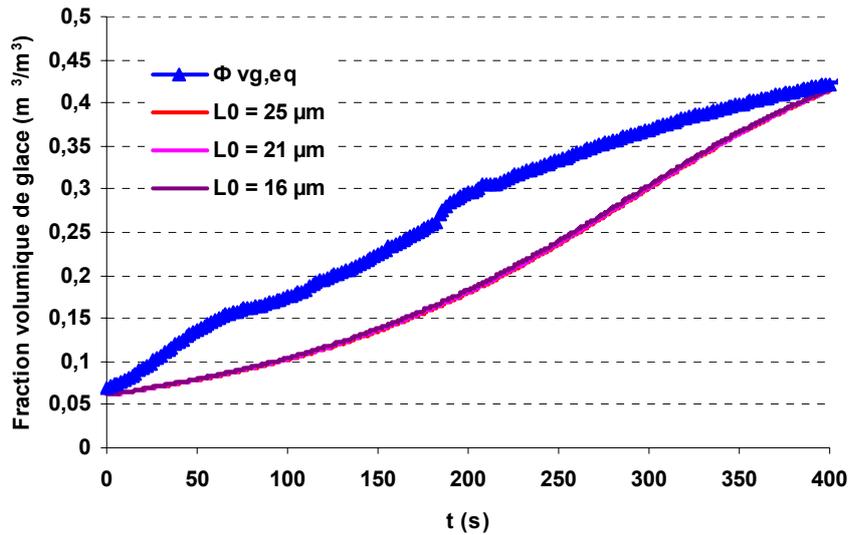


Figure VI-12. Evolution des fractions volumiques de glace expérimentales et simulées dans le sorbet lors de la congélation dans les conditions de références en fonction de la taille initiale  $L_0$  ( $\alpha = 5.10^{18}$ ,  $\beta = 10^{-6}$ ,  $L_c = 1\mu\text{m}$  et  $T_0 = -2,95\text{ }^\circ\text{C}$ , position radiale  $r = 11,75\text{ mm}$ ).

Les figures Figure VI-13 et Figure VI-14 montrent par contre que la taille initiale des cristaux a un effet sur l'évolution de la taille moyenne des cordes et la distribution de taille des cristaux. Notons qu'au départ, la taille moyenne des cordes donnée par le modèle est légèrement inférieure au diamètre initial. Avec les tailles initiales de 21 et 25  $\mu\text{m}$ , l'évolution de la taille moyenne est similaire à celle de la mesure expérimentale : une diminution au début jusqu'à un palier (en fait une lente augmentation est observée pour les simulations). Avec  $L_0 = 16\text{ }\mu\text{m}$ , la taille moyenne de corde est quasi constante (un palier entre 12 et 14  $\mu\text{m}$ ). L'effet de la taille initiale de corde est cependant très léger sur la valeur du palier.

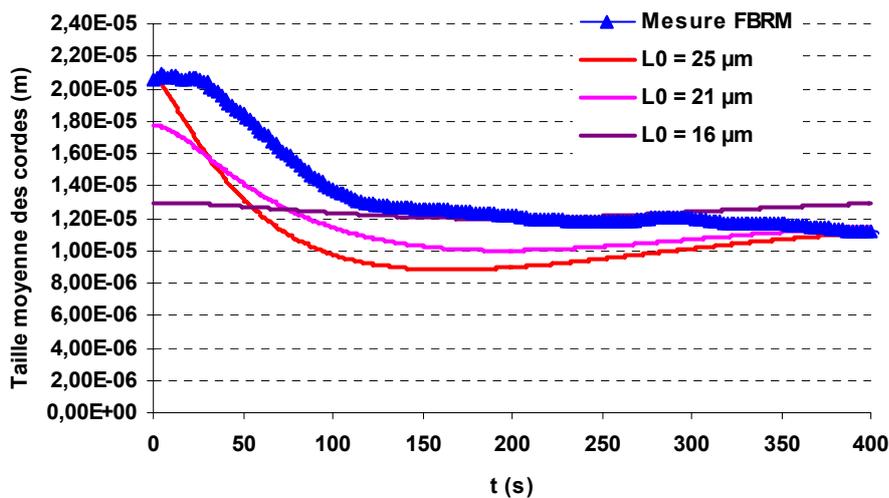


Figure VI-13. Evolution des tailles moyennes expérimentales et simulées des cordes dans le sorbet lors de la congélation dans les conditions de références en fonction de la taille initiale  $L_0$  des cordes ( $\alpha = 5.10^{18}$ ,  $\beta = 10^{-6}$ ,  $L_c = 1\mu\text{m}$  et  $T_0 = -2,95\text{ }^\circ\text{C}$ ).

L'observation de la distribution de taille des cristaux pour deux températures :  $-4$  et  $-5^{\circ}\text{C}$  (Figure VI-14), montre une distribution monomodale dans le cas des mesures par FBRM, alors que la distribution est bimodale dans le cas de la simulation. Ceci est lié au fait que dans cette première version du modèle, tous les cristaux sont supposés avoir le même diamètre initial  $L_0$ . La version ultérieure considèrera une distribution initiale log-normale (au lieu d'un Dirac). Pour la suite des simulations, nous avons choisi  $L_0 = 25\mu\text{m}$  comme taille initiale.

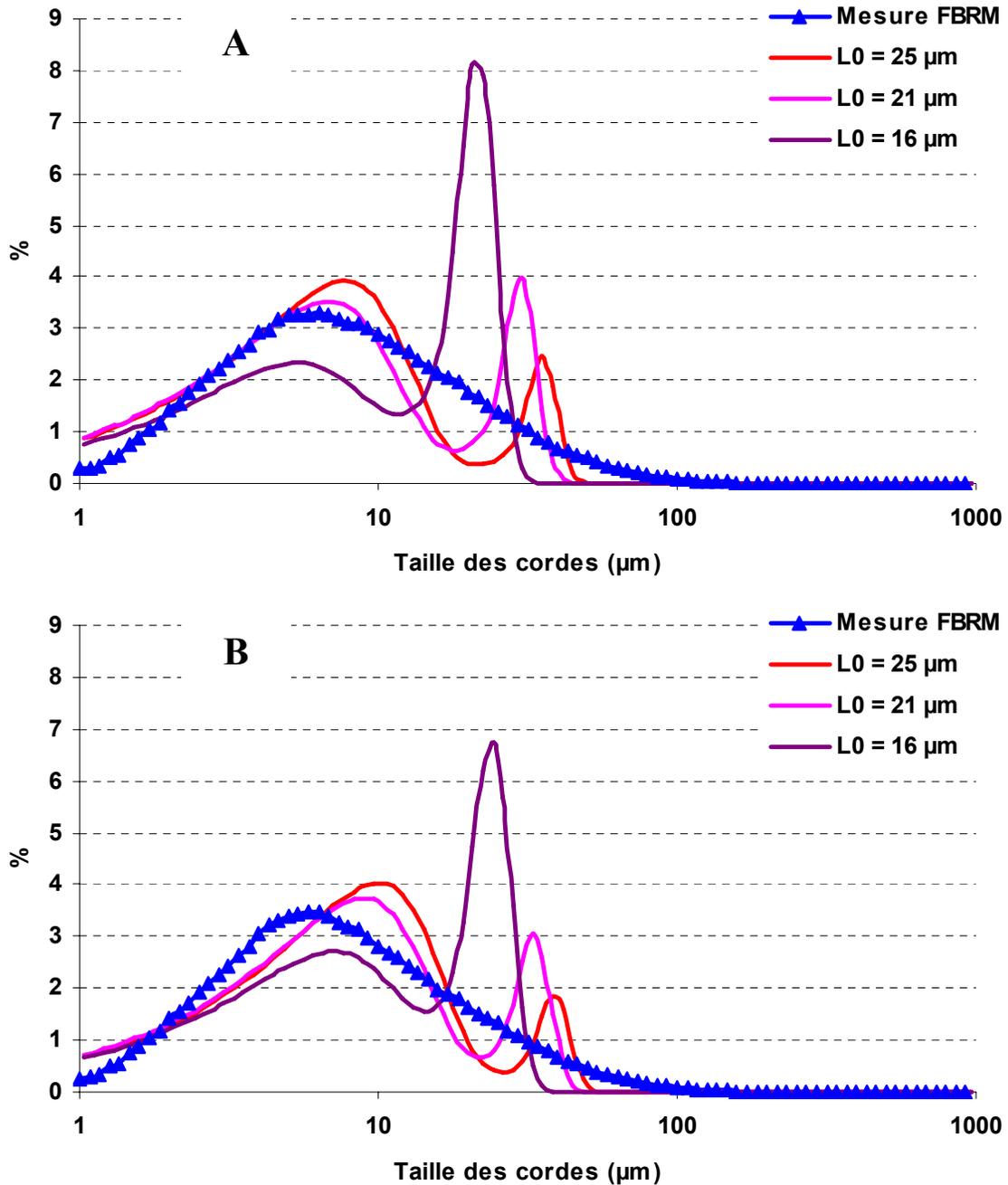


Figure VI-14. Distributions expérimentales et simulées de tailles des cordes dans le sorbet lors de la congélation dans les conditions de références en fonction de la taille initiale  $L_0$  des cordes : à  $-4^{\circ}\text{C}$  (A) et à  $-5^{\circ}\text{C}$  (B) ( $\alpha = 5.10^{18}$ ,  $\beta = 10^{-6}$ ,  $L_c = 1\mu\text{m}$  et  $T_0 = -2,95^{\circ}\text{C}$ ).

**VI.4.2 Sensibilité du modèle au coefficient de nucléation  $\alpha$**

Dans cette étude,  $\beta = 10^{-6} \text{ ms}^{-1}\text{K}^{-1}$ ,  $L_c = 1\mu\text{m}$  et  $T_0 = -2,95^\circ\text{C}$ . Le paramètre de nucléation  $\alpha$  a été varié entre  $5 \cdot 10^{17}$  et  $10^{20} \text{ nbr.s}^{-1}\text{m}^{-3}\text{K}^{-1}$ . Quel que soit  $\alpha$ , la température et la fraction de glace montrent les mêmes évolutions et décalages que précédemment (Figure VI-15).

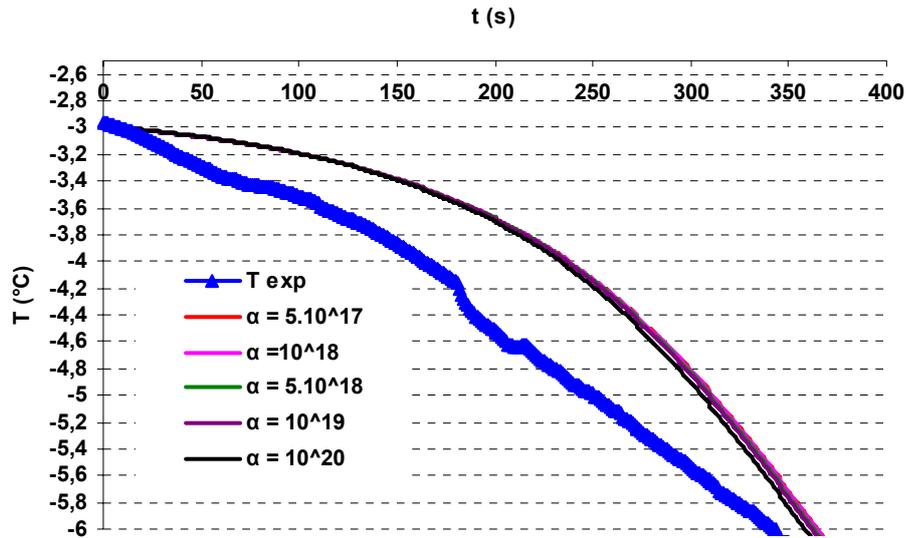


Figure VI-15. Evolution des températures expérimentales et simulées du sorbet lors de la congélation dans les conditions de références en fonction du coefficient de nucléation ( $\beta = 10^{-6}$ ,  $L_c = 1\mu\text{m}$ ,  $L_0 = 25\mu\text{m}$  et  $T_0 = -2,95^\circ\text{C}$ ).

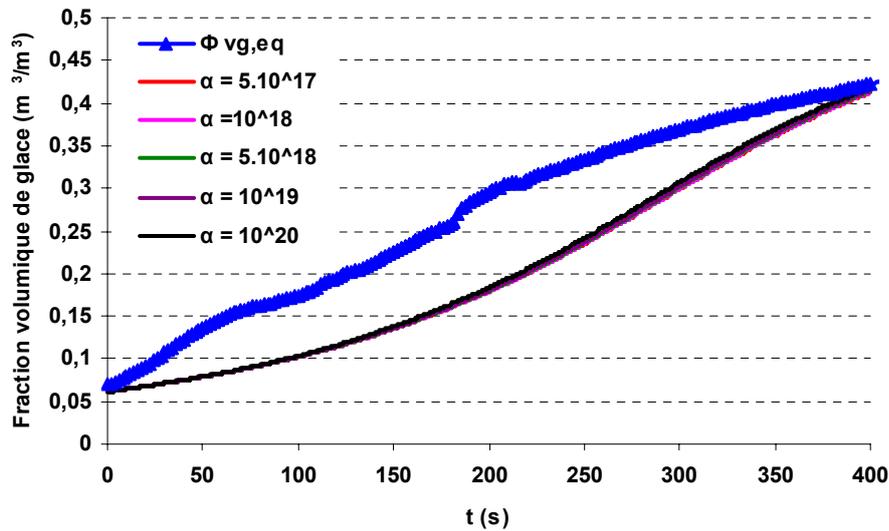


Figure VI-16. Evolution des fractions volumiques de glace expérimentales et simulées dans le sorbet lors de la congélation dans les conditions de références en fonction du coefficient de nucléation ( $\beta = 10^{-6}$ ,  $L_c = 1\mu\text{m}$ ,  $L_0 = 25\mu\text{m}$  et  $T_0 = -2,95^\circ\text{C}$ ).

La Figure VI-17 montre que l'évolution de la taille moyenne de corde a des allures différentes selon  $\alpha$ . Après une diminution initiale, la taille moyenne atteint un palier (minimum suivi d'une lente augmentation). Lorsque le coefficient de nucléation augmente, le palier est atteint plus rapidement et sa valeur diminue. Ceci correspond à l'apparition rapide de nombreux cristaux de petite taille ( $L_c = 1\mu\text{m}$ ). La mesure par FBRM est encadrée par les simulations pour  $\alpha = 10^{18}$  et  $5 \cdot 10^{18} \text{ nbr.s}^{-1}\text{m}^{-3}\text{K}^{-1}$ .

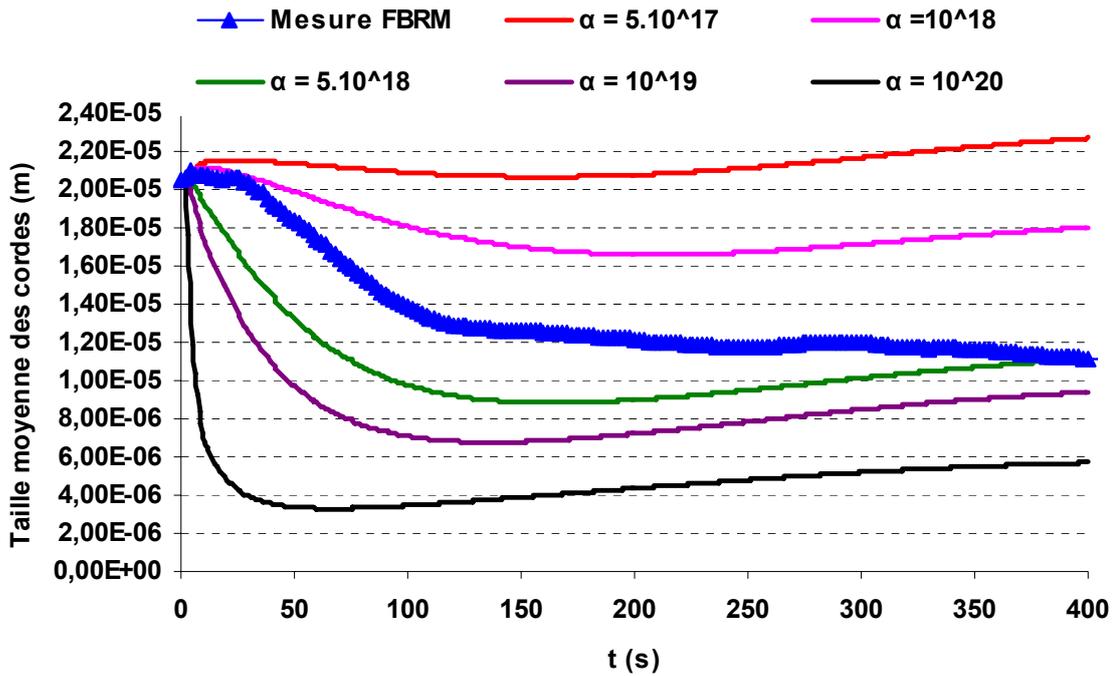


Figure VI-17. Evolution des tailles moyennes expérimentales et simulées des cordes dans le sorbet lors de la congélation dans les conditions de références en fonction du coefficient de nucléation ( $\beta = 10^{-6}$ ,  $L_c = 1\mu\text{m}$ ,  $L_0 = 25\mu\text{m}$  et  $T_0 = -2,95^\circ\text{C}$ ).

### VI.4.3 Sensibilité du modèle au coefficient de croissance $\beta$

Pour l'étude de la sensibilité du modèle au coefficient de croissance  $\beta$ , nous avons utilisé les paramètres suivants :  $\alpha = 10^{18} \text{ nb.s}^{-1}\text{m}^{-3}\text{K}^{-1}$ ,  $L_c = 1\mu\text{m}$ ,  $L_0 = 25\mu\text{m}$  et  $T_0 = -2,95^\circ\text{C}$ . La température et la fraction de glace montrent les mêmes évolutions et décalages que précédemment. De plus, le coefficient de croissance a peu d'effet sur ces deux paramètres (Figure VI-18 et Figure VI-19).

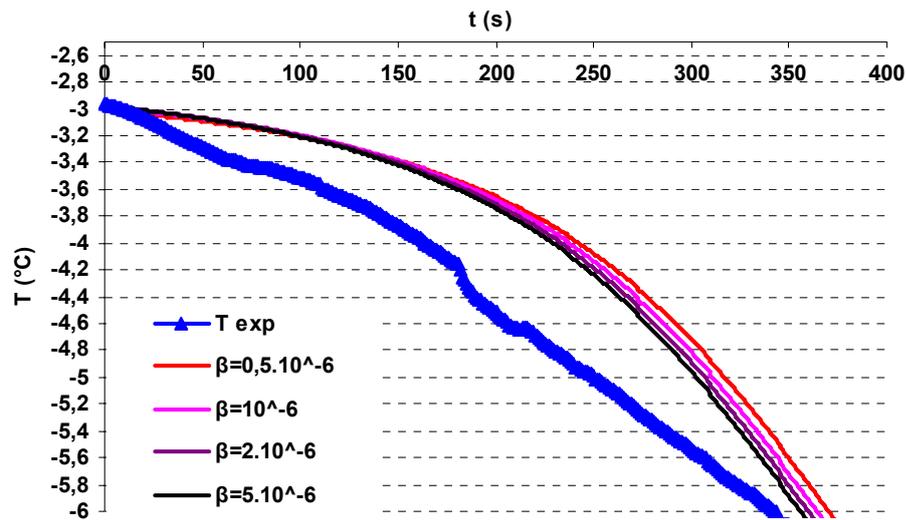


Figure VI-18. Evolution des températures expérimentales et simulées du sorbet lors de la congélation dans les conditions de références en fonction du coefficient de croissance ( $\alpha = 10^{18}$ ,  $L_c = 1\mu\text{m}$ ,  $L_0 = 25\mu\text{m}$  et  $T_0 = -2,95^\circ\text{C}$ ).

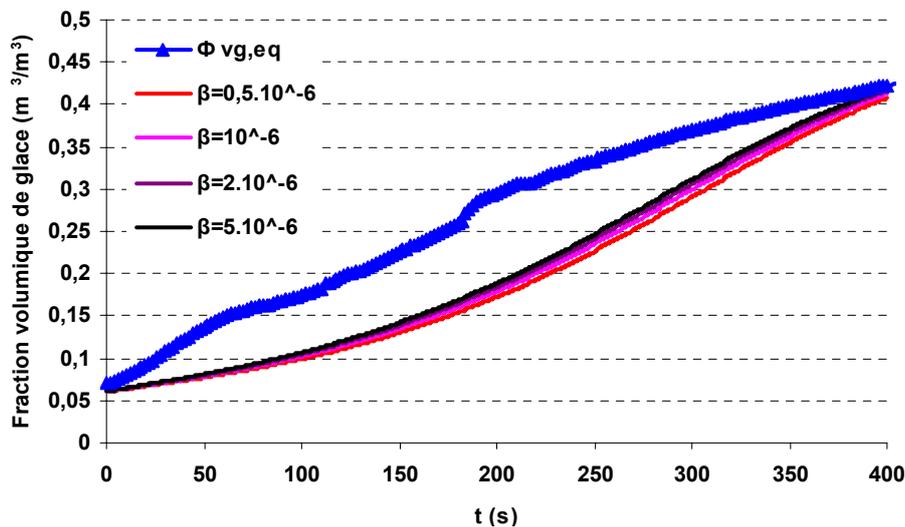


Figure VI-19. Evolution des fractions volumiques de glace expérimentales et simulées dans le sorbet lors de la congélation dans les conditions de références en fonction du coefficient de croissance ( $\alpha = 10^{18}$ ,  $L_c = 1\mu\text{m}$ ,  $L_0 = 25\mu\text{m}$  et  $T_0 = -2,95^\circ\text{C}$ ).

Cependant, l'évolution de la taille moyenne (Figure VI-20) montre bien que le modèle est sensible au coefficient de croissance  $\beta$ . Pour de fortes valeurs de  $\beta$ , la croissance des cristaux initialement présents est plus importante que la création de petits cristaux par nucléation. Ceci explique pourquoi la taille moyenne des cordes augmente pour  $\beta = 5.10^{-6} \text{ ms}^{-1}\text{K}^{-1}$ . L'évolution de la valeur simulée de la taille moyenne est assez proche de celle expérimentale pour  $\beta = 0,5.10^{-6} \text{ ms}^{-1}\text{K}^{-1}$ . La taille moyenne tend alors presque vers un palier constant correspondant à un équilibre entre nucléation et croissance.

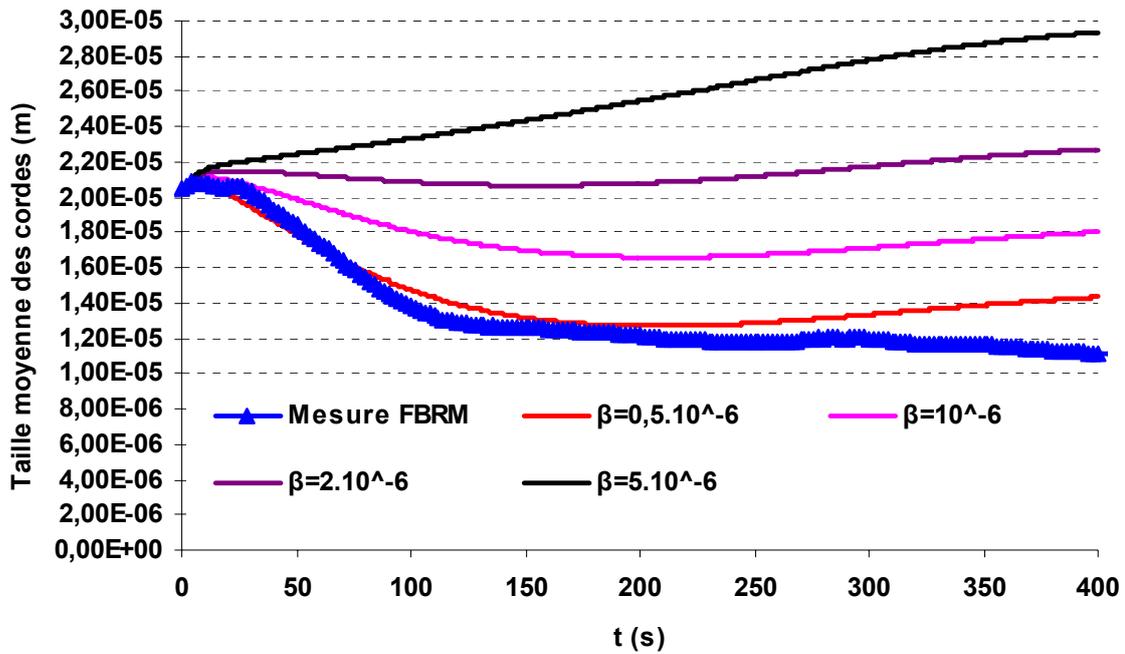


Figure VI-20. Evolution des tailles moyennes expérimentales et simulées des cordes dans le sorbet lors de la congélation dans les conditions de références en fonction du coefficient de croissance ( $\alpha = 10^{18}$ ,  $L_c = 1\mu\text{m}$ ,  $L_0 = 25\mu\text{m}$  et  $T_0 = -2,95^\circ\text{C}$ ).

#### VI.4.4 Sensibilité du modèle à la taille critique $L_c$

La sensibilité du modèle à la taille critique  $L_c$  a été étudiée en fixant les coefficients de nucléation et de croissance à  $\alpha = 10^{18} \text{ nb.s}^{-1}\text{m}^{-3}\text{K}^{-1}$  et  $\beta = 0,5.10^{-6} \text{ ms}^{-1}\text{K}^{-1}$  aussi que  $L_0 = 25\mu\text{m}$ . La température initiale du sorbet est  $T_0 = -2,95^\circ\text{C}$ . Nous avons ensuite fixé  $L_c$  à 0,1 ; 0,5 ; 1 et 5  $\mu\text{m}$ . la valeur minimale a été choisie en s'appuyant sur les données bibliographiques qui indiquent une taille critique de l'ordre de 0,1  $\mu\text{m}$  (Hartel, 2001).

La température et la fraction de glace montrent les mêmes évolutions et décalages que précédemment. De plus, la taille critique n'a pas d'effet sur ces deux paramètres (Figure VI-21 et Figure VI-22).

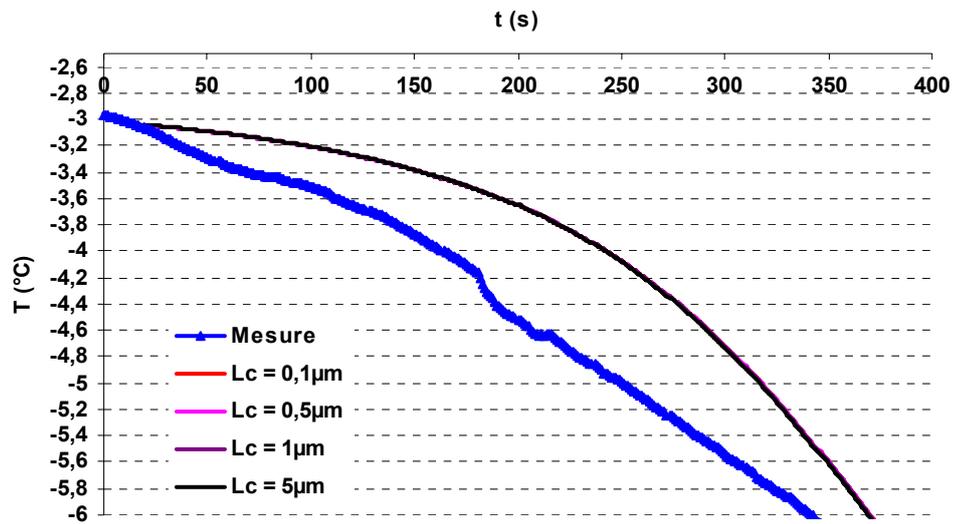


Figure VI-21. Evolution des températures expérimentales et simulées du sorbet lors de la congélation dans les conditions de références en fonction de la taille critique  $L_c$  ( $\alpha = 10^{18}$ ,  $\beta = 5.10^{-7}$ ,  $L_0 = 25\mu\text{m}$  et  $T_0 = -2,95$  °C).

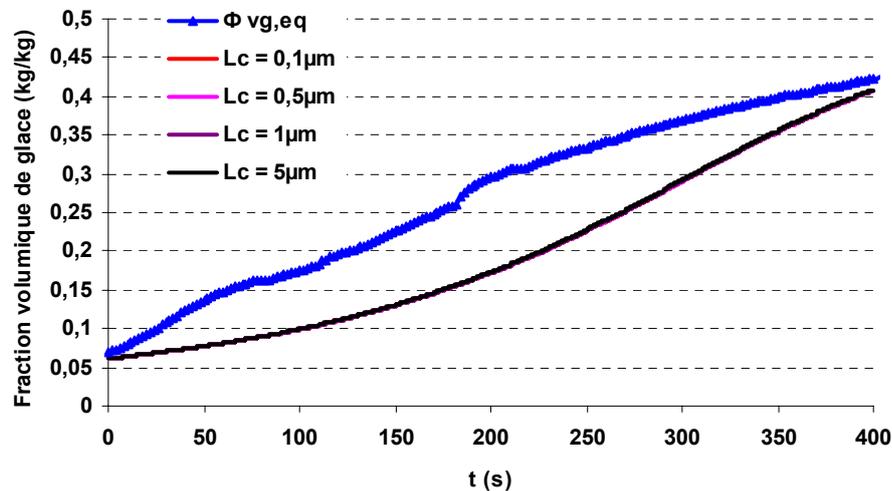


Figure VI-22. Evolution des fractions volumiques de glace expérimentales et simulées dans le sorbet lors de la congélation dans les conditions de références en fonction de la taille critique  $L_c$  ( $\alpha = 10^{18}$ ,  $\beta = 5.10^{-7}$ ,  $L_0 = 25\mu\text{m}$  et  $T_0 = -2,95$  °C).

Les tailles moyennes de corde pour  $L_c = 0,1$  ;  $0,5$  et  $1 \mu\text{m}$  ont des évolutions très proches entre elles et avec celle mesurée par FBRM. L'évolution simulée avec  $L_c = 1\mu\text{m}$  est légèrement plus proche de l'évolution expérimentale. Celle à  $5\mu\text{m}$  est a priori à proscrire (Figure VI-23).

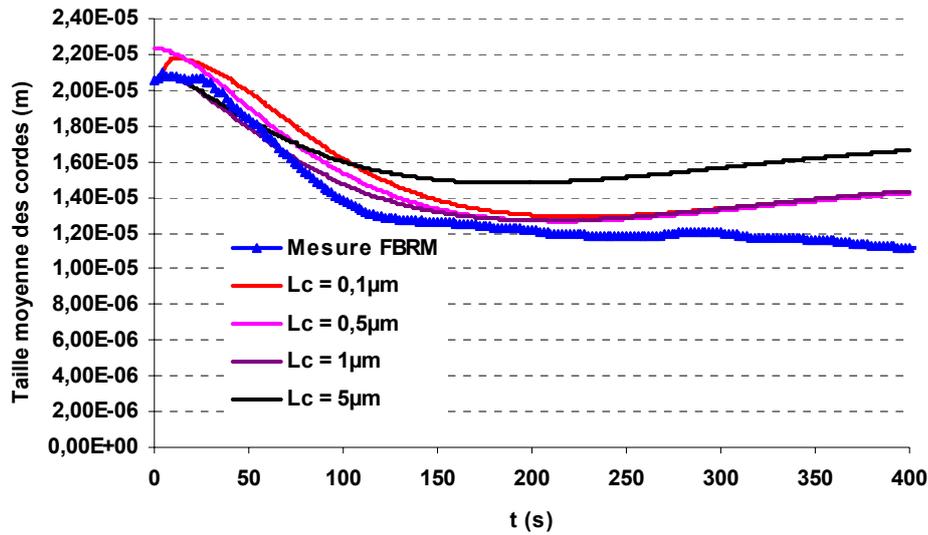


Figure VI-23. Evolution des tailles moyennes expérimentales et simulées des cordes dans le sorbet lors de la congélation dans les conditions de références en fonction de la taille critique  $L_c$  ( $\alpha = 10^{18}$ ,  $\beta = 5.10^{-7}$ ,  $L_0 = 25\mu\text{m}$  et  $T_0 = -2,95\text{ °C}$ ).

## VI.5 CONCLUSION

Suite à cette première confrontation expérimental/simulation, le jeu suivant de paramètres a été fixée :  $\alpha = 10^{18}$  nb.s<sup>-1</sup>m<sup>-3</sup>K<sup>-1</sup>,  $\beta = 5.10^{-7}$  ms<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>,  $L_0 = 25\mu\text{m}$  et  $L_c = 1\mu\text{m}$ . Nous ne développerons pas plus la confrontation entre nos mesures et les simulations du modèle, car les deux approches ont besoin d'être améliorées avant de passer à une estimation précise des paramètres. Du point de vue du modèle, il convient avant tout de considérer une distribution de taille initiale et non plus un diamètre unique. Le choix du modèle de nucléation doit être analysé plus en détail ; enfin il faudrait introduire le phénomène d'attrition qui seul peut expliquer qu'expérimentalement la taille moyenne reste quasiment constante après la phase initiale de décroissance.



# Conclusion & Perspectives



## CONCLUSION ET PERSPECTIVES

---

Nous nous sommes intéressés dans ce travail à l'étape de congélation des sorbets et des crèmes glacées dans les échangeurs de chaleur à surface raclée (ECSR). Nous avons étudié le phénomène de cristallisation lors de la congélation de solutions sucrées modèles et de mix commerciaux de sorbet et de crème glacée dans un simulateur expérimental d'ECSR. Nous avons cherché à évaluer l'influence de certaines conditions opératoires et de quelques aspects liés à la formulation sur la rhéologie du sorbet d'une part, et sur l'apparition et la croissance des cristaux de glace d'autre part, afin de mieux comprendre les phénomènes ayant lieu dans l'échangeur et de mieux maîtriser la texture du produit final.

L'étude de la congélation dans des conditions de référence (solution de 30% en sucre, température de refroidissement de  $-20^{\circ}\text{C}$  et vitesse de raclage de 300 tr/min) nous a permis de mettre au point un protocole expérimental ainsi que, d'adapter, de valider et d'exploiter des techniques de caractérisation de l'évolution du sorbet lors de sa congélation dans l'ECSR.

La mesure de la température du sorbet a été utilisée essentiellement pour estimer la fraction de glace en utilisant deux hypothèses principales : l'homogénéité de la température dans l'échangeur et l'équilibre thermodynamique au sein du sorbet.

L'étude rhéologique a été réalisée grâce à un rhéomètre dont le mobile, en forme d'hélice, a été plongé dans le sorbet pendant sa congélation. Ce système nous a permis de mesurer le couple exercé par le sorbet sur le mobile. A l'aide de l'analogie de Couette, la viscosité apparente correspondante a été déterminée. Les résultats sont reproductibles et ils ont permis ensuite d'étudier les effets des paramètres du procédé sur la rhéologie du sorbet, mais ils montrent un décalage par rapport aux modèles trouvés dans la littérature. Ce décalage croît avec l'augmentation de la fraction de glace et est probablement lié la décantation de la glace. L'avantage du système utilisé est qu'il permet d'établir des rhéogrammes des solutions étudiées. Ainsi, un comportement rhéofluidifiant a été observé dans le cas de la solution de référence. Ce comportement est d'autant plus marqué que la fraction de glace est grande. Il faut noter cependant

que cela suppose que l'analogie de Couette est applicable, ce que l'on peut mettre en doute au vue de certains résultats.

En ce qui concerne la cristallisation, la distribution de la taille des cristaux (CSD) est l'un des paramètres les plus importants, notamment du fait qu'elle est liée à la texture. Deux techniques optiques ont été utilisées pour estimer la CSD du sorbet : la photomicroscopie et la FBRM.

La photo-microscopie a consisté essentiellement à disperser les cristaux de glace dans de l'huile de silicone refroidie et à les visualiser par la suite avec une caméra CCD. Les cristaux issus de l'ECSR ont souvent des formes allongées et se trouvent sous forme d'agrégats au moment de leur prélèvement. Cependant, vu l'aspect qualitatif et les difficultés pratiques de cette technique (difficulté à contrôler la dispersion et la température), nous avons opté pour une seconde technique : la mesure par reflectance d'un faisceau laser focalisé rotatif (Focused Beam Reflectance Measurement : FBRM).

La sonde FBRM représente deux avantages : c'est une technique en ligne et elle permet de suivre la CSD même à des concentrations élevées de glace. Cependant, elle donne des mesures de tailles de corde et non pas des diamètres de particules. En plus, il n'existe pas dans la littérature d'étude sur la distribution de taille de cristaux de glace comparant cette technique avec une méthode de référence. Les mesures FBRM permettent de suivre l'augmentation du nombre de comptes traduisant l'apparition de nouveaux cristaux (nucléation, raclage, attrition). La taille moyenne des cordes décroît jusqu'à atteindre un palier, ce qui reflète probablement un équilibre entre croissance et attrition/fonte.

Les deux techniques utilisées : rhéomètre et sonde FBRM, donnent des résultats exploitables jusqu'à une fraction de glace d'environ 30%. Au-delà de cette concentration, nous avons observé une chute et des fluctuations de la mesure du couple accompagnées d'un débordement de glace en dehors de la cuve de l'ECSR. A forte concentration en glace, les mesures de la sonde FBRM montrent également une chute du nombre de comptes (et inversement une augmentation rapide de la taille moyenne de corde) et des écarts types élevées pour une même condition opératoire. Ceci est sans doute dû au non renouvellement du fluide au niveau de la fenêtre en saphir de la sonde.

Après l'étude dans les conditions de référence, nous avons observé les effets de quatre paramètres sur l'évolution du produit lors de sa congélation ont été étudiés : la température du bain de refroidissement, la vitesse de raclage, le pourcentage de sucre dans la solution initiale et la formulation par l'incorporation d'un stabilisant (xanthane) ou par l'utilisation de mix commerciaux.

La diminution de la température du bain de refroidissement ( $T_b$ ) accélère la cristallisation : le nombre de comptes augmente et la taille moyenne de cordes diminue plus rapidement. Cependant, la viscosité apparente du sorbet et le nombre de comptes sont essentiellement fonctions de la température et donc de la fraction de glace présente. La taille moyenne des cordes des cristaux est légèrement plus faible à partir d'une fraction de glace supérieure à 15%, lorsque la température du bain est plus basse. Dans la gamme étudiée de température de fluide frigopporteur, l'effet du refroidissement sur la distribution de taille des cristaux et sur la rhéologie du sorbet à une fraction de glace donnée n'est cependant pas spectaculaire. Une étude à  $-40^\circ\text{C}$  par exemple devrait confirmer la tendance observée à avoir des cristaux plus petits.

L'augmentation de la vitesse du raclage donne des évolutions plus rapides de la température, du nombre des comptes et de la taille moyenne des cordes. En observant l'évolution de la distribution de tailles de cordes à des températures fixées, on voit que la taille des cristaux qui se forment dans le sorbet diminue. L'augmentation de la vitesse de raclage augmente l'importance de phénomènes qui conduisent à des cristaux plus petits. En effet, les transferts thermiques sont améliorés et par conséquent, la glace se forme plus rapidement. Les cristaux qui se forment sur la paroi sont raclés plus fréquemment, l'agitation et le mélange radial plus intenses favorisent la nucléation secondaire. Citons enfin deux autres effets des racleurs tendant à diminuer la taille des cristaux : le fractionnement des cristaux de glace et le cisaillement qui engendre un dégagement de chaleur pouvant conduire à une fonte des cristaux de glace. Concernant le comportement rhéologique, à une fraction de glace inférieure à 20%, la viscosité apparente à faibles vitesses de raclage (25, 50 et 100 tr/min) est supérieure à celle à vitesses élevées (200 et 300 tr/min), ceci pourrait être dû au fait que des cristaux plus gros (faibles vitesses) conduisent à des viscosités plus importantes. Mais des artefacts de mesure (hétérogénéité de la température et de la concentration en glace) peuvent également être à l'origine des variations observées sur les mesures de couple.

L'étude de l'effet de la teneur en sucre montre un comportement inattendu de la solution à 15%: le couple est plus élevé que pour la solution à 30% de sucre et évolue lentement jusqu'à un palier

lorsque la concentration en glace augmente. Nous attribuons cela à un écoulement non rampant au niveau de l'hélice qui rend caduque l'analogie de Couette. Pour les deux autres solutions (30 et 45% en sucre), lorsque la concentration en sucre augmente, la viscosité du sorbet augmente à même fraction de glace. Cela est dû à l'augmentation de la viscosité de la solution résiduelle, cependant l'augmentation observée est moindre que celle prédite théoriquement. Les résultats de la FBRM montrent qu'à une fraction de glace d'équilibre donnée, les cristaux sont plus petits lorsque la teneur en sucre augmente, ceci résulte principalement d'une résistance de diffusion (de l'eau vers la surface des cristaux) plus importante.

Enfin concernant l'effet de la formulation, l'ajout du xanthane augmente la viscosité apparente pour une fraction donnée de glace (du moins jusqu'à une fraction de glace de 25%, au-delà de cette fraction, la qualité des mesures ne permet pas de conclure). De plus, le comportement de la solution de référence (30% de sucre) est assez proche de celui des mix du sorbet et de la crème glacée, ce qui confirme son intérêt comme produit modèle. Les résultats de la FBRM montrent notamment un comportement du mix de crème glacée très différent de ceux des solutions de sucre (le nombre de comptes diminue pour atteindre un palier et la taille moyenne de cordes augmente). La présence de nombreux ingrédients (matière grasse, protéines du lait et stabilisants) modifie directement les distributions de cordes (présence d'autres petites particules que les cristaux de glace) et indirectement (influence sur les transferts, la croissance, la nucléation). Le mix de sorbet et les solutions sucrées sans ou avec xanthane ont un comportement proche du point de vue de la distribution des tailles de cordes. La diminution de température est néanmoins nettement plus lente pour la solution comportant 0,4% de xanthane : diminution des transferts lorsque la viscosité augmente. De plus, il semble que le xanthane favorise la nucléation hétérogène et limite la dispersion granulométrique.

Parallèlement au travail expérimental réalisé dans ce travail de thèse, un modèle 1D couplant les écoulements, les transferts et la cristallisation en régime transitoire sur des volumes élémentaires représentatifs a été développé. Dans ce modèle, des hypothèses simplificatrices ont été adoptées (modèles simples de nucléation et de croissance, absence d'attrition, ...) et l'action des lames a été présentée par une diffusivité de mélange. Les premières simulations montrent des résultats (évolution de la température, de la fraction de glace, de la taille moyenne de cristaux et CSD) ayant des allures similaires aux résultats expérimentaux pour des valeurs de coefficient de nucléation et de croissance ajustées non précisément. Seule une première confrontation entre

modèle et expérience a été présentée, car il convient d'améliorer à la fois le modèle (prise en compte de l'attrition par exemple) et les mesures rhéologiques.

Cette étude a donc permis d'identifier plusieurs problématiques sur le plan expérimental. En effet, lors de l'analyse des effets des différents paramètres sur les variables mesurées (couple, nombre de comptes, taille moyenne), nous avons parfois observé des comportements différents de ceux attendus notamment à concentration de glace élevée ou lorsque la cristallisation est lente (température élevée du fluide frigoporteur, faible vitesse de raclage). Nous avons alors discuté de la limite de nos hypothèses (température homogène et équilibre thermodynamiques) et de la performance des techniques utilisées (mobile en forme d'hélice, analogie de Couette, sonde FBRM) et nous avons proposé des explications qui doivent être vérifiées. Il faudra donc avoir plus d'informations notamment sur la fraction réelle de glace, la sursaturation ou le sous-refroidissement (lié à la concentration en sucre de la solution résiduelle), la morphologie des cristaux de glace.

La méthode microscopique devra être améliorée en termes de contrôle de température. Une analyse adéquate des images acquises devrait alors permettre d'étudier la morphologie des cristaux et de lier leur taille aux longueurs de cordes. Cela donnerait ainsi un aspect plus quantitatif à cette technique.

La technique pour mesurer l'évolution rhéologique du sorbet devrait permettre d'étudier le comportement de solutions plus complexes (particulièrement des systèmes foisonnées ou renfermant des globules gras) se rapprochant des crèmes glacées lors de la congélation (à condition de se placer dans des conditions où la décantation de la glace reste faible). Dans la partie modélisation, il est important d'affiner le modèle établi (loi de nucléation, prise en compte de la fragmentation) afin de mieux simuler les effets des différents paramètres étudiés. Enfin, nos résultats doivent être utilisés et/ou validés dans des échangeurs pilote en continu.



# Références Bibliographiques



## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

---

A

**Abbas A., Nobbs D., Romagnoli J.A. (2002).** Investigation of on-line optical particle characterization in reaction and cooling crystallization systems. Current state of the art. *Measurement Science and Technology* 13 (3), p. 349-356.

**Ait-kaidi A., Marchal P., Chrissemant A.S., Bousmina M., Choplin L (1997).** Mixer – type rheometry for complex fluids, in *Rheology and Fluid Mechanics of Nonlinear Material, U.S.A., FED-vol.234 / MD-vol.78, 1997, p.159-170.*

**Alvarez G., Udé M. (2003).** Mise au point du rhéomètre racleur. *Rapport interne : Cemagref, p. 100.*

**Arnaud, L. (1997).** Modélisation de la Transformation de la Neige en Glace à la Surface des Calottes Polaires. Etude du Transport des Gaz Dans Ces Milieux Poreux. *Thèse Université Joseph Fourier, Grenoble, France*

**Arnaud, L. (1998).** Imaging of firm and bubbly ice in coaxial reflected light: A new technique for the characterization of these porous media. *Journal of Glaciology, 44 (147), p. 326-332.*

**Awad, T.S. (2004).** Ultrasonic studies of the crystallization behavior of two palm fats O/W emulsions and its modification. *Food Research International* 37 (6), p. 579-586.

**Ayel V., Lottin O., Peerhossaini H. (2003).** Rheology, flow Behaviour and heat transfer of ice slurries: a review of the state of the art. *International Journal of Refrigeration, 2003, vol. 26 p95-107.*

B

**Baccar M., Abid S. (1999).** M. Numerical analysis of three-dimensional flow and thermal behaviour in a scraped-surface heat exchanger. *International Journal of Thermal Science, 38, 634-644.*

**Baier-Schenk A., Handschin S., von Schönau M., Bittermann A.G., Bächli T., 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 (2005), p. 255–260.

- Baloh T. (1967).** Some diagrams for aqueous sugar solutions. *Zucker (Berlin, Ger.)*, 20, pp 668-679.
- Batchelor G.K.** The effect of Brownian motion on the bulk stress in a suspension of spherical particles, *J. Fluid Mech*, 1977, vol. 83, p 97-117.
- Bel O. (1996).** Contribution à l'étude du comportement thermohydraulique d'un mélange diphasique dans une boucle frigorifique à stockage diphasique. *Thèse de doctorat de l'INSA de Lyon*.
- Bel O. & Lallemand A. (1999).** Etude d'un fluide frigoporteur diphasique. 1) caractéristiques thermophysiques intrinsèques d'un coulis de glace 2) analyse expérimentale du comportement thermique et rhéologique. *Int. Journal of Refrigeration*. 1999, vol.22, p164-187.
- Benkhelifa H., Alvarez G et Flick D. (2003).** Comparaison entre des mesures rhéologiques et leur simulation numérique dans un rhéomètre –racleur. *9ème Congrès de la Société Française de Génie des Procédés. St. Nazaire, Septembre 2003*.
- Benkhelifa H., Alvarez G., Flick D. (2008) (a).** Development of a Scraper-Rheometer for Food Applications: rheological calibration. *Journal of Food Engineering*, 85: 426-434.
- Benkhelifa H., Haddad Amamou A., Alvarez G., Flick D. (2008) (b).** Modelling fluid flow, heat transfer and crystallization in a scraped surface heat exchanger. *4<sup>th</sup> International Symposium Model-It: Applications of Modelling as an Innovative Technology in the Agri-Food Chain., Madrid, Spain. 11/06/08*.
- Ben Lakhdar M.A. (1998).** Comportement thermo-hydraulique d'un fluide frigoporteur diphasique : le coulis de glace. *Thèse de doctorat de l'INSA de Lyon, France*.
- Ben Lakhdar M.A., Moureh J., Flick D., Gautherin W., Lallemand A. (1997).** Simulation numérique des écoulements et des transferts dans un échangeur de chaleur à surface raclée. *Récent Progrès en Génie des Procédés*, 11 (53), 139-144.
- Berger G. & White G. W. (1971).** An electron microscopical investigation off at destabilization in ice cream. *Journal of Food Technology*, 6, p. 285–294.
- Blanchard J. M. V. & Franks F. (1987).** Ice crystallization and its control in frozen-food systems, dans *Food structure and Behaviour. New York. Academic Press; 1987. p 51-65*.
- Blond G. et Simatos D. (1991).** Glass transition of the amorphous phase in frozen aqueous systems, *thermochimica Acta*, 175, p. 239-247.

**Blott S.J. & Pye K. (2006).** Particle size distribution analysis of sand-sized particles by laser diffraction: An experimental investigation of instrument sensitivity and the effects of particle shape. *Sedimentology* 53 (3), p. 671-685.

**Boistelle R. & Astier J.P. (1988).** Crystallization mechanisms in solution. *Journal of Crystal Growth* 90 (1-3), p. 14-30.

**Bolliger S., Closs C., Zeng Y. & Windhab E. (1999).** In-line Use of Near Infrared Spectroscopy to Measure Structure Parameters of Fkozen Model Sorbet. *Journal of Food Engineering* 38 (1999), p. 455-467.

**Bolliger S., Kornbrust B., Goff H. D., Tharp B. W. & Windhab E. J. (2000).** Influence of emulsifiers on ice cream produced by conventional freezing and low-temperature extrusion processing, *International Dairy Journal*, 2000, vol. 10, no. 7, p 497-504.

**Bongers P.M.M. (2006).** A heat transfer model of a scraped surface heat exchanger to ice cream. 9<sup>th</sup> International Symposium on Process Systems Engineering. Garmish-Partenkirchen (Allemagne). 9-13 Juillet 2006.

**Bubnik, Z., Kadlec, P., Urban, D and Bruhns, M.** Sugar technologists manual. 8<sup>th</sup> edition Verlag Dr. A. Bartes (Germany) 1995.

C

**Caillet A., Rivoire A., Galvan J.M., Puel F. & Fevotte G. (2007).** Crystallization of Monohydrate Citric Acid. 1. In Situ Monitoring through the Joint Use of Raman Spectroscopy and Image Analysis. *Crystal Growth & Design*, 2007, 7 (10), 2080-2087.

**Caillet A., Cogné C., Andrieu J., Laurent P., Rivoire A. (2003).** Characterization of ice cream structure by direct optical microscopy. Influence off freezing parameters. *Lebensm.-Wiss. u.-Technol.* 36 (2003), p. 743–749

**Castell-perez E & Steff J.F. (1990).** Evaluating shear rates for power law fluids in mixer viscometry. *Journal of Texture Studies*, 21, 439-453.

**Castell-Perez M. E., Steffe J.F. & Morgan R. G. (1987).** Adaptation of a Brookfield (HBTD) viscometer for mixer viscometry. *Journal of Texture Studies*, 18, 359-365.

**Cerecero Enriquez R. (2003).** Etude des écoulements et des tranferts thermiques lors de la fabrication d'un sorbet à l'échelle du pilote et du laboratoire. *Thèse de doctorat à l'INA-PG, PARIS, France.*

**Chavez, Montes B.E. (2002).** Effets de la formulation et des conditions de foisonnement et congélation sur la rhéologie et la structure de la crème glacée. *Thèse de Doctorat à l'Institut National de Lorraine* 2002.

**Chernov, A.A. (2001).** Crystal growth science between the centuries. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 12 (8), p. 437-449.

**Chevalier D., Le Bail A., Ghoul M. (2000).** Freezing and ice crystals formed in a cylindrical food model: part I. Freezing at atmospheric pressure. *Journal of Food Engineering* 46 (2000), p. 277-285.

**Chirstensen K. Kauffeld M. (1997).** Heat transfer measurements with ice slurry. *International Conference- Heat Transfer Issues in Natural Refrigerants, IIR/IIF; 1997*, p. 127-41.

**Choplin L., Chavez –Montes B.E. (2002).** Rheo-reactor for study food processes: specific cases of foaming and freezing. Engineering and Food for the 21st century- *Eight International Conference on Engineering and Food (ICEF-8), Mexico 2002*, p 447-462.

**Choplin L. & Marchal P. (1999).** Rheo-reactor for in-situ follow up of chemical or physical processes. *Annual Trans. Nordic Rheol. Soc.*, 7, pp. 5-12.

**Cognet G. (1984).** Les étapes vers la turbulence dans l'écoulement de Couette-Taylor entre cylindres coaxiaux. *Journal de Mécanique Théorique et Appliquée, Numéro spécial, 1984*, p. 7-44.

---

D

**De Goede R. & De Jong E. J. (1993).** Heat transfer properties of scraped-surface heat exchanger in the turbulent flow regime. *Chem. Eng. Sci.*, 1993, vol. 48, n°8, p. 1393-1404.

**Dinglinger G. (1964).** Die Wärmeübertragung im Kratzkühler. *Kältetechnik, 1964*, vol.16, n°.6, p 170-175.

**Dirksen J.A. & Ring T.A. (1991).** Fundamentals of crystallization: Kinetic effects on particle size distributions and morphology. *Chemical Engineering Science* 46 (10), p. 2389-2427.

**Do G., Sagara Y., Tabata M., Kudoh K. & Higuchi T. (2004).** Three-dimensional measurement of ice crystals in frozen beef with a micro-slicer image processing system. *International Journal of Refrigeration* 27 (2004), p. 184–190.

**Dolan (1990) K. D. & Steff J.F. (1990).** Modelling rheological behaviour of gelling starch solutions using mixer viscometry data. *Journal of Texture Studies*, 21, 265-294.

**Donhowe D. P., Hartel R. W. & Bradley R. L. (1990).** Determination of ice crystal size distributions in frozen desserts. *Journal of Dairy Science*, 74(10), p. 3334–3344.

**Donhowe, D.P., Hartel, R.W. (1996).** Recrystallization of ice in ice cream during controlled accelerated storage. *International Dairy Journal*, 6 (11-12), p. 1191-1208.

**Dowding P. J., Goodwin J. W., Vincent B. (2001).** Factors governing emulsion droplet and solid particle size measurements performed using the focused beam reflectance technique. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 192 (2001), p. 5–13.

**Dumont, E., Della Valle, D., Fayolle, F., & Legrand, J. (2000).** Influence of flow regimes on temperature heterogeneities within a scraped surface heat exchanger. *Journal of Food Process Engineering*, 23, 207–220.

**Dunuwila D. D. & Berglund K. A. (1997).** ATR-FTIR spectroscopy for in situ measurement of supersaturation. *Journal of Crystal Growth* 179 (1-2), p. 185-193.

E

---

**Einstein. A. Ann. Physik, 1906, vol. 19, p289.**

F

---

**Faydi E., Andrieu J., Laurent P. (2001).** Experimental study and modeling of the ice crystal morphology of model standard ice cream. Part 1, direct characterization method and experimental data. *Journal of Food Engineering*, 48, p. 283–93.

**Fayolle F., Mabit J.& Legrand J. (2005).** Determination of heterogeneities in a scraped surface heat exchanger using electrochemical sensors. *Journal of Applied Electrochemistry*, 35, p. 487–498.

**Fennema O. R., Powrie W.D. et Marth E.H. (1973).** *Low temperature preservation of foods and living matter*. New York: Marcel Dekker.

**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 Sci.* 1999, vol. 82, n°7 p. 1399-1407.

G

---

**Garside J., Shah M.B. (1980).** Crystallization kinetics from MSMR crystallizers. *Industrial Engineering and Chemical Process Design and Development*, 19, 509-514.

**Gay M. (1999).** Caractérisation de la neige, du névé et de la glace par traitement d'images. *Thèse de doctorat. Université Joseph Fourier, Grenoble. France.*

**Geoffroy S. & Mergui S. (2002).** Evolution de la position du front de solidification d'un matériau binaire. *Congrès Français de thermique. Vittel 3-6 juin 2002. Ed., Elsevier p 423-428.*

**Genovese D.B., Lozano J.E., Rao M.A. (2007).** The rheology of colloidal and noncolloidal food dispersions. *Journal of Food Science*, 72 (2), pp. R11-R20.

**Génotelle J. (1978).** Expression de la viscosité des solutions sucrées *Ind. Alim. Agric.*, vol.95, p. 747-755.

**Goff H.D. (1997).** Colloidal aspects of ice cream - A review. *International Dairy Journal* 7 (6-7), p. 363-373.

**Goff D. (1995).** Dairy Science and Technology. *Education Series, Université of Guelph.*

**Goff H.D. Freslon B., Sahagian M.E., Hauber T.D., Stone A.P & Stanley D.W. (1995).** Structural Development in Ice Cream-Dynamic Rheological Measurements *Journal of Texture Studies*, 1995, vol. 26, p517-536.

**Goff H. D., Davidson V.J. & Cappi E. (1994).** Viscosity of ice cream mix at pasteurization temperatures. *J. Dairy Sci.* 77 : 2207-2213.

**Gnielinski V. (1975).** Neue Gleichungen für den Wärme- und den Stoffübergang in turbulent durchströmten Rohren und Kanälen. *Forsch. Ing.-Wes.*, 1975, vol. 41, n°1, p 8-16.

**Guegov Y. (1991).** Phase transitions of water in some products of plant origin at low and superlow temperature, *Advances in Food Reaserch*, Vol. 27, p. 297-361.

H

**Happel J. (1957).** Viscosity of suspensions of uniform spheres. *Journal of Applied Physics*, 28 (11), p. 1288-1292.

**Härröd M. (1986).** A literature survey of flow patterns, mixing effects, residence time distribution, heat transfer and power requirements. *Journal of Food Process Engineering*, 1986, No. 9, p. 1-62.

**Hartel R.W. (1996).** Ice crystallization during the manufacture of ice cream. *Trends in Food Science and Technology*, 1996, 7 (10), pp. 315-321.

**Hartel R. W. (2001).** *Crystallization in foods. Aspen Publishers, Inc.*

**Heath A. R., Fawell P. D., Bahri A. & Swift J. D. (2002).** Estimating Average Particle Size by Focused Beam Reflectance Measurement (FBRM). *Part. Part. Syst. Charact.* 19 (2002), p. 84- 95.

**Heldman, D. (1981).** Food Process Engineering, 2ème édition. AVI Publishing Company. Westport Connecticut.

**Herzog B., Katzenstein A., Quass K., Stehlin A. & Luther H. (2004).** Physical properties of organic particulate UV-absorbers used in sunscreens I. Determination of particle size with fiber-optic quasi-elastic light scattering (FOQELS), disc centrifugation, and laser diffractometry. *Journal of Colloid and Interface Science* 271 (2004), p. 136–144.

**Herrera M. L., M'Cann J. I., Ferrero C., Hagiwara T., Zaritzky N. E. & Hartel R. W. (2007).** Thermal, Mechanical, and Molecular Relaxation Properties of Frozen Sucrose and Fructose Solutions Containing Hydrocolloids. *Food Biophysics* 2:20–28.

**Hipp A.K., Walker B., Mazzotti M. & Morbidelli, M. (2000).** In-situ monitoring of batch crystallization by ultrasound spectroscopy. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 39 (3), p. 783-789.

**Hong R., Kawaji M. & Goldstein V. (2001).** Numerical investigation of ice-slurry flow and heat transfer in a scraped ice generator and a storage tank 3<sup>rd</sup> Workshop on Ice slurries (IIR) Lucerne 16-18 mai 2001, p119-125.

**Hounslow M.J. Ryall R.L., Marshall V.R. (1988).** A discretized population balance for nucleation, growth and agglomeration. *A.I.Ch.E. Journal*, 34, 1821-1832.

**Hulburt H.M., Katz S. (1964).** Some problems in particle technology. A statistical mechanical formulation. *Chemical Engineering Science*. 19 555-574.

K

**Kashchiev D. & van Rosmalen G. M. (2003).** Review: Nucleation in solutions revisited. *Cryst. Res. Technol.* 38, No. 7–8, 555 – 574.

**Kawaji M., Stamatiou E., Hong R., Xu J.J., Shang D.Y. & Goldstein V. (2000).** Experimental and Numerical Investigations of Ice-Slurry Generator Performance. *Proc. of the Second International Ice-Slurry Workshop, IIR/IIF, Paris, France.*

**Kim K. J., Mersmann A. (2001).** Estimation of metastable zone width in different nucleation processes. *Chemical Engineering Science* 56 (7), p. 2315-2324.

**Kitano T., Kataoka T., Shirota T. (1981).** An empirical equation of the relative viscosity of polymer melts filled with various inorganic fillers. *Rheologica Acta*, 20 (2), pp. 207-209

**Klein J. P., Boistelle R. & Dugua J. (1994).** Cristallisation industrielle - Aspects pratiques. *Techniques de l'ingénieur*, J2788, p. 1-32.

**Körber Ch (1988).** Phenomena at the advancing ice-liquid interface : solutes, particles and biological cells. *Quarterly Review of Biophysics*, 21 (2), p. 229-298.

**Kougoulos E., A.G. Jones, K.H. Jennings, M.W. Wood-Kaczmar (2005).** Use of focused beam reflectance measurement (FBRM) and process video imaging (PVI) in a modified mixed suspension mixed product removal (MSMPR) cooling crystallizer. *Journal of Crystal Growth* 273 (2005), p. 529–534.

**Kulikov V., Briesen H., Marquardt W. (2005).** Scale integration for the coupled simulation of crystallization and fluid dynamics. *Chemical Engineering Research and Design*, 83, 706-717.

---

## L

**Lagarrigue S. (2002).** Modélisation de l'évolution du comportement à l'écoulement de suspensions d'amidon soumises à des cinétiques rapides de température et de cisaillement. *Thèse de Doctorat en Génie des Procédés, INAPG, 2002.*

**Leal D. (2008).** Modélisation des écoulements et des transferts au cours de la cristallisation dans un échangeur de chaleur à surface raclée. Stage de master 2 Université Pierre et Marie Curie, France.

**Lewiner F., Klein J.P., Puel F. & Févotte G. (2001).** On-line ATR FTIR measurement of supersaturation during solution crystallization processes. Calibration and applications on three solute/solvent systems. *Chemical Engineering Science* 56 (6), p. 2069-2084.

**Lewiner F., Févotte G., Klein J. P & Puel F. (2002).** An Online Strategy to Increase the Average Crystal Size during Organic Batch Cooling Crystallization. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2002, 41, 1321-1328.

**Lian G., Moore S. & Heeney L. (2006).** Population balance and computational fluid dynamics modelling of ice crystallisation in a scraped surface freezer. *Chemical Engineering Science* 61 (23), p. 7819-7826.

---

## M

**Mabit J. (2003).** Etude thermomécanique dans un échangeur de chaleur à surface raclée. Thèse de doctorat à l'université de Nantes, France.

**Marchisio D.L., Vigil R.D., Fox R.O. (2003).** Implementation of the quadrature method of moments in CFD codes for aggregation-breakage problems. *Chemical Engineering Science*. 58, 3337-3351.

**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.

**Martínez-Padilla L.P., Cornejo-Romero L., Cruz-Cruz C.M., Jáquez-Huacuja C.C., Barbosa-Cánovas G.V. (1999).** Rheological characterization of a model Food suspension containing discs using three different geometries. *Journal of Food Process Engineering*. Volume 22, Issue 1, April 1999, Pages 55-79.

**Martino M. N., Otero L., Sanz P. D. & Zaritzky N. E. (1998).** Size and Location of Ice Crystals in Pork Frozen by High-Pressure-Assisted Freezing as Compared to Classical Methods. *Meat Science*, Vol. 50, No. 3, p. 303-313, 1998.

**McClements, D.Julian (1995).** Advances in the application of ultrasound in food analysis and processing. *Trends in Food Science and Technology* 6 (9), p. 293-299.

**Melcion J.P. (2000).** La granulométrie de l'aliment : principe, mesure et obtention. *INRA Productions Animales*, 2000, 13 (2), 81-97.

**Mersmann, A. et Bartosch, K. (1998).** How to predict the metastable zone width. *Journal of Crystal Growth*. Volume 183, Issue 1-2, January 1998, p. 240-250

**Mersmann, A. (1994).** *Crystallization technology handbook*. Marcel Dekker Inc., New York.

**Mersmann A. (2001).** *Crystallization technology handbook. Second Edition*. Marcel Dekker Inc., New York.

**Metzner A. B. & Otto R. E. (1957).** Agitation of non-Newtonian fluids. *AIChE Journal*, 3 (1), 3-10.

**Monnier, Fevotte G., Hoff C. & Klein J. P. (1997).** Model identification of batch cooling crystallizations through calorimetry and image analysis. *Chem. Eng. Sci.* 52 (1997), p. 1125 - 1139.

**Mougin P., Wilkinson D., Roberts K.J. & Tweedie R. (2001).** Characterization of particle size and its distribution during the crystallization of organic fine chemical products as measured in situ using ultrasonic attenuation spectroscopy. *Journal of the Acoustical Society of America* 109 (1), p. 274-282.

**Muhw 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 Engineerin Science*, Vol. 51, No. 2, pp. 309-319.

**Mullin, J.W. (1972).** Crystallisation. *Hazell, Watson & Viney Ltd Aylesbury Bucks. Second edition*.

**Mullin J.W. (2001).** Crystallization in the process industries (4<sup>th</sup> Ed.). London. Butterworth.

**Mullin J. W. (2002).** Crystallization (*fourth Edition*). Butterworth Heinemann, Oxford.

**Mydlarz J. (1996).** Modelling of growth rate for MSMPR crystallizer data. *Crystal Research Technology*, 31, 541-565.

---

N

**Nouar C. (1986).** Convection thermique pour un fluide rhéofluidifiant, cas de l'écoulement de Couette-Poiseuille. *Thèse de Doctorat : Mécanique et Energétique, INPL de Nancy, France*.

---

O

**Omran A. M. & King C.J. (1974).** Kinetics of ice crystallization in sugar solutions and fruit juices. *AIChE Journal* 20 (4), p. 795-803.

---

P

**Patience D. B. (2002).** Crystal engineering through particle size and shape monitoring, modeling and control. *Thèse de doctorat à l'université de Wisconsin-Madison*.

**Phillips J. M. & Walling D. E. (1998).** Calibration of a PAR-TEC 200 laser back-scatter probe for in-situ sizing of fluvial suspended sediment. *Wat. Res.* 29 (1998). p 221-231.

**Puel F., Vessler S. & Mangini D., (2005).** Cristallisation aspects théoriques in *Techniques de l'ingénieur, J2710.1-16*.

**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.

---

Q

**Qin F.G.F, Chen X.D., Russell A.B. (2003).** Heat transfer at the subcooled-scraped surface with/without phase change. *A.I.Ch.E. Journal*. 49 (8), 1947-1955.

**Qu H., Pöllänen K., Louhi-Kultanen M., Kilpio T., Oinas P. & Kallas J. (2005).** Batch cooling crystallization study based on in-line measurement of supersaturation and crystal size distribution. *Journal of Crystal Growth* 275 (1-2), p. 1857-1862.

---

R

**Rabot Le Roux (1993).** Relations entre les propriétés rhéologiques et texturales de la crème glacée. *Thèses de Doctorat de l'Université de Compiègne*.

**Ramirez A. R. (2001).** Effects of biopolymers and freezing methods on ice recrystallization studied by microscopy techniques, *Master of Science. University of Guelph*.

- Randolph A.D., Larson M.A.. (1988).** Theory of particulate processes. Acad. Press. New York.
- Rao C. S. & Hartel R. W. (2006).** Scraped surface heat exchangers. *Critical reviews in food science and nutrition*, 46 : 207-219.
- Rao M. A. & Cooley H. J. (1984).** Determination of effective shear rates in rotational viscometers with complex geometries. *Journal of Texture Studies*, 15, 327- 335.
- Russell A. B., Cheney P. E. & Wantling S. D. (1999).** Influence of freezing conditions on ice crystallization in ice cream. *Journal of Food Engineering*, 39, 179–191.
- Russell A.B., Cheney P.E., Wantling S.D. (1999).** Influence of freezing conditions on ice crystallisation in ice cream. *Journal of Food Engineering* 1999, vol.39, n°2, p179-191.

## S

- Schwartzberg H.G & Liu YC. (1990).** Ice crystal growth on chilled scraped surfaces. *Paper No. 2g, American Institution of Chemical Engineers. 19-22 August 1990, Summer National Meeting, San Diego, CA.*
- Sereno N. M., Hill S. E & Mitchell J. R. (2007).** Impact of the extrusion process on xanthan gum behaviour. *Carbohydrate Research* 342, 1333–1342.
- Sherman, P. (1966).** The texture of ice cream 2. Rheological properties of mix and melted ice cream. *Journal of food science*. vol.31, p 699-706.
- Shirai Y., Sugimoto T, Hashimoto M., Nakanishi K. & Matsuno R. (1987).** Mechanism of ice growth in a batch crystallize with an external cooler for freeze concentration. *Agric. Biol. Chem.* 9. p. 2359-2366.
- Smith, D.E, Bakshi A.S, Lomauro, C.J. (1984).** Changes in freezing point and rheological properties of ice cream mix as a function of sweetener system and whey substitution. *Milchwissenschaft*, 1984, vol. 39 n°.8, p 455-457.
- Sodawala S. & Garside J. (1997).** Ice nucleation on cold surfaces : Application to scraped surface heat exchangers. *Paper No. 38f. American Institution of Chemical Engineers Annual Meeting, Los Angeles, California, 16±21 November.*
- 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.
- Steffe J.F. (1996).** Rheological methods in food process engineering (2nd ed.). *East Lansing, USA:Freeman Press.*

**Stocking J. H. & King, C.J (1976).** Secondary nucleation of ice in sugar solutions and fruit juices. *AIChE Journal* 22 (1), p. 131-140.

**Stranzinger M., Feigl K., Windhab E. (1997).** Shear and secondary flow in annular gaps of scraping crystallizers. 1<sup>st</sup> International Symposium of Food Rheology and Structure, ISFRS, Zürich, 333-336.

**Sun K.H., Pyle D.L., Fitt A.D., Please C.P., Baines M.J., Hall-Taylor N. (2004).** Numerical study of 2D heat transfer in a scraped surface heat exchanger. *Computers and Fluids*, 33 869-880.

**Sutton R.L. & Wilcox J. (1997).** Factors affecting recrystallisation in ice-cream products. *European Dairy Magazine* (1997).

## T

**Thomas D. G. (1965).** Transport characteristics of suspension. *Journal Colloid Sci. Vol 20, p 267-277.*

**Trgo C., Koxholt M. & Kessler H.G. (1999).** Effect of freezing point and texture regulating parameters on the ice crystal growth in ice cream. *Journal of Dairy Sci. 1999, vol. 82, n°3, p460-465.*

**Triboulet P., Cournil M., Crawley G. (1992).** Secondary nucleation of potassium dihydrogen phosphate (KDP): Interest of a turbidimetric study. *Powder Technology* 73 (3), p. 195-202.

**Tuzun, Ugur, Farhadpour & Farhad A. (1985).** Comparison of light scattering with other techniques for particle size measurement. *Particle Characterization* 2 (3), p. 104-112.

## U

**Ueno S., Do G., Sagara Y., Kudoh K., Higuchi T. (2004).** Three-dimensional measurement of ice crystals in frozen dilute solution. *International Journal of Refrigeration* 27 (2004), p. 302-308.

## V

**Vaessen R.J.C., Himawan C. & Witkamp G.J. (2002).** Scale formation of ice from electrolyte solutions on a scraped surface heat exchanger plate. *Journal of Crystal Growth* 2002, No. 237-239, p. 2172-2177.

**Van Den Berg C. (1991).** Food-water relations : progress and integration, comments and thoughts dans 'Water relationships in Foods', Yano Y., Matsuno R., Nakamura K., Blackie Academic & Professional.

**Vikhansky A. Kraft M. (2004).** Modeling of RDC using a combined CFD-population balance in a rotating disc contactor : an inverse problem approach. *Chemical Engineering Science*, 59 2597-2606.

## W

**Walstra P. & Jenness R. (1984).** Walstra P. and Jenness R. Dans : *Dairy Chemistry and Physics*, John Wiley and Sons, New York (1984).

**Wei H., Garside J. (1997).** Application of CFD modelling to precipitation systems. *Transaction of I. Chem. E.*, 75, 219-227.

**Windhab E. & Bolliger S. (1994).** Combined aerator/freezer for ice cream manufacture. *European Dairy Magazine March*, p. 28-34.

**Windhab E. J., Wildmoser H., Bolliger, S. & Le Bail, A. (2001).** Production en continu de crème glacée. *Revue Générale du Froid*, 1011, p. 49-54.

**Woinet B. (1997).** Etude expérimentale et théorique de la cristallisation de l'eau dans les gels alimentaires congelés. *Thèse de doctorat à l'université Claude Bernard, Lyon1, France*.

**Woinet B., Andrieu J., Laurent M., & Min S. G. (1998).** Experimental and theoretical study of model food freezing. Part II. Characterization and modelling of the ice crystal size. *Journal of Food Engineering*, 35(4), p. 395-407.

**Woo X.Y., Tan R.B.H., Chow P.S., Bratz R.D. (2006).** Simulation of mixing effects in anti-solvent crystallization using a coupled CFD-PDF-PBE approach. *Crystal Growth & Design*, 6, 1291-1303.

**Worlitschek J. & Mazzotti M. (2003).** Choice of the Focal Point Position Using Lasentec FBRM. *Part. Part. Syst. Charact.* 20 (2003), p. 12- 17.

**Worster M. G. (1986).** Solidification of an alloy from a cooled boundary. *J. Fluid Mech.*, Vol. 167, p. 481-501.

## Y

**Yataghene M., Pruvost J., Fayolle F., Legrand J. (2008).** CFD analysis of flow pattern and local shear rate in a scraped surface heat exchanger. *Chemical Engineering and Processing : Process intensification*. 47 (9-10), pp 1550-1561.

## Z

**Zhu Y. (2004).** Etude expérimentale de la cristallisation du bicarbonate de sodium. Thèse de doctorat à l'université libre de Bruxelles (ULB), Belgique.



# Annexes



# ANNEXES

## ANNEXE 1. CARACTERISATION THERMOPHYSIQUE DES SORBETS

Il est nécessaire de pouvoir connaître précisément les propriétés des solutions de saccharose durant leur congélation afin de pouvoir alimenter les modèles et caractériser au mieux les phénomènes étudiés. La littérature est relativement abondante sur ce sujet. Nous nous sommes limités à la synthèse et aux extrapolations présentées dans la thèse de Cerecero (2003) qui correspondent à des gammes proches de celles de notre étude.

### ▪ Diagramme de phase du mélange eau-saccharose

Le diagramme de phase du mélange eau-saccharose est représenté sur la figure suivante :

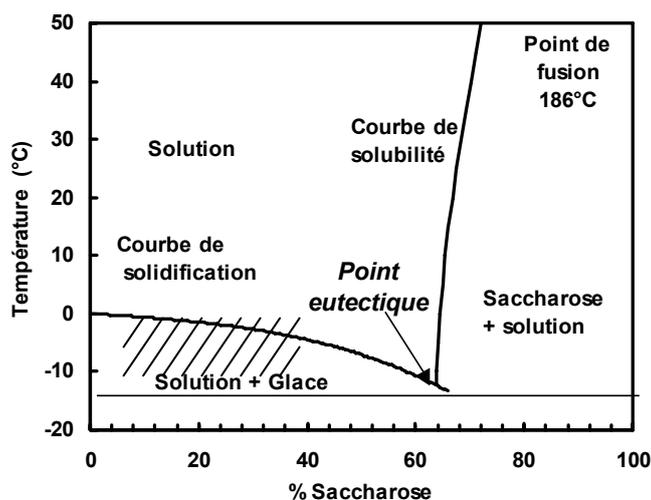


Figure A1-1 . Diagramme de phases du système eau-saccharose (température vs fraction massique de saccharose)- Source Cerecero (2003)

Sur ce diagramme, on voit la courbe de solubilité du saccharose et la courbe de solidification de la glace (courbe du liquidus) dont l'intersection est le point eutectique à une température de -13,9°C et une fraction massique de soluté de 0,62. Les solutions sous-saturées sont celles situées au-dessus de ces courbes. La courbe de solidification illustre l'équilibre entre la solution saturée et la phase solide du solvant, ici la glace. Dans nos expérimentations nous partons d'une solution de fraction massique en soluté comprise entre 15 et 45% et nous abaissons sa température au maximum à -12°C (cf. zone hachurée sur la Figure A1-1). La courbe de solubilité qui débute au

point de fusion du saccharose (186°C) sépare les solutions de saccharose sous-saturées du système diphasique constitué d'une solution saturée et de saccharose à l'état solide.

La relation utilisée pour relier la fraction massique de saccharose ( $\omega$ ) à la température à l'équilibre et caractérisant la courbe de solidification est celle proposée par Bubnik et al. (1995) qui se fonde sur les travaux de Weast (1977). Elle est de forme polynomiale:

$$T = -\left(5,1757\omega + 13,27\omega^2 - 24,16\omega^3 + 75,53\omega^4\right) \quad (T \text{ en } ^\circ\text{C})$$

Cette relation peut être exprimée de façon inverse approchée par la relation suivante, ce qui est peut être souvent utile :

$$X_{m,s} = 7,1949 \cdot 10^{-3} - 0,1567T - 2,1846 \cdot 10^{-2} T^2 - 1,6266 \cdot 10^{-3} T^3 - 4,61 \cdot 10^{-5} T^4 \quad (T \text{ en } ^\circ\text{C})$$

#### ▪ Fraction massique de glace

Pour déterminer la fraction massique de glace, on suppose que l'équilibre thermodynamique est réalisé entre les deux phases liquide et solide. La fraction massique de glace  $X_{mg}$  (kg glace /kg de mélange) est déterminée à l'aide du bilan de soluté en considérant que les cristaux sont formés exclusivement d'eau. Le soluté est initialement présent à une fraction massique  $\omega_0$ . Il se concentre dans la solution résiduelle à une fraction massique  $\omega_{ms,r}$ . La courbe du liquidus permet de relier cette fraction massique à la température. De plus, la solution résiduelle est contenue dans une fraction du mélange égale à  $(1 - X_{mg})$  d'où :

$$\omega_0 = (1 - X_{mg})\omega_{ms,r}(T) \Leftrightarrow X_{mg} = 1 - \frac{\omega_0}{\omega_{ms,r}(T)}$$

La Figure A1-2 montre l'évolution de la fraction massique de glace avec la température pour différentes fractions massiques initiales de saccharose des solutions. Lorsque la température passe en dessous de la température de congélation commençante, la fraction massique de glace augmente

très rapidement, puis cette augmentation se ralentit lorsque la température baisse davantage. L'évolution est beaucoup moins rapide pour les solutions initialement plus concentrées.

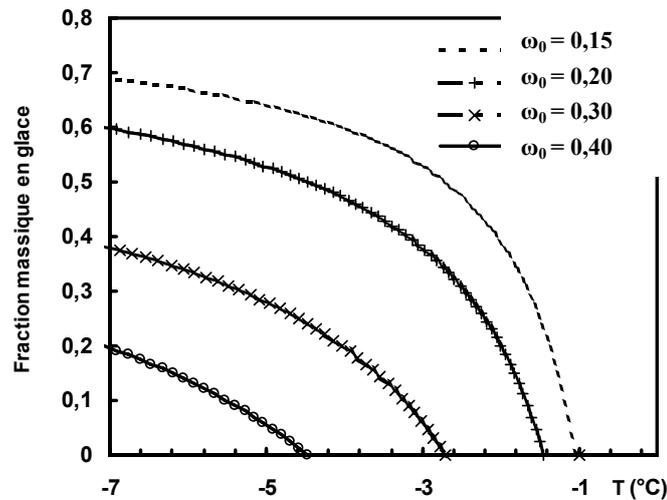


Figure A1-2. Variation de la fraction massique en glace en fonction de la température pour différentes fractions massiques initiales en saccharose – Source Cerecero (2003)

▪ **Masse volumique, fraction massique, enthalpie massique, capacité et conductivité thermique**

Toutes les relations utilisées pour déterminer la masse volumique, la fraction massique, l'enthalpie massique, la capacité thermique et la conductivité thermique sont regroupées dans le tableau suivant et sont issues de la thèse de Cerecero (2003).

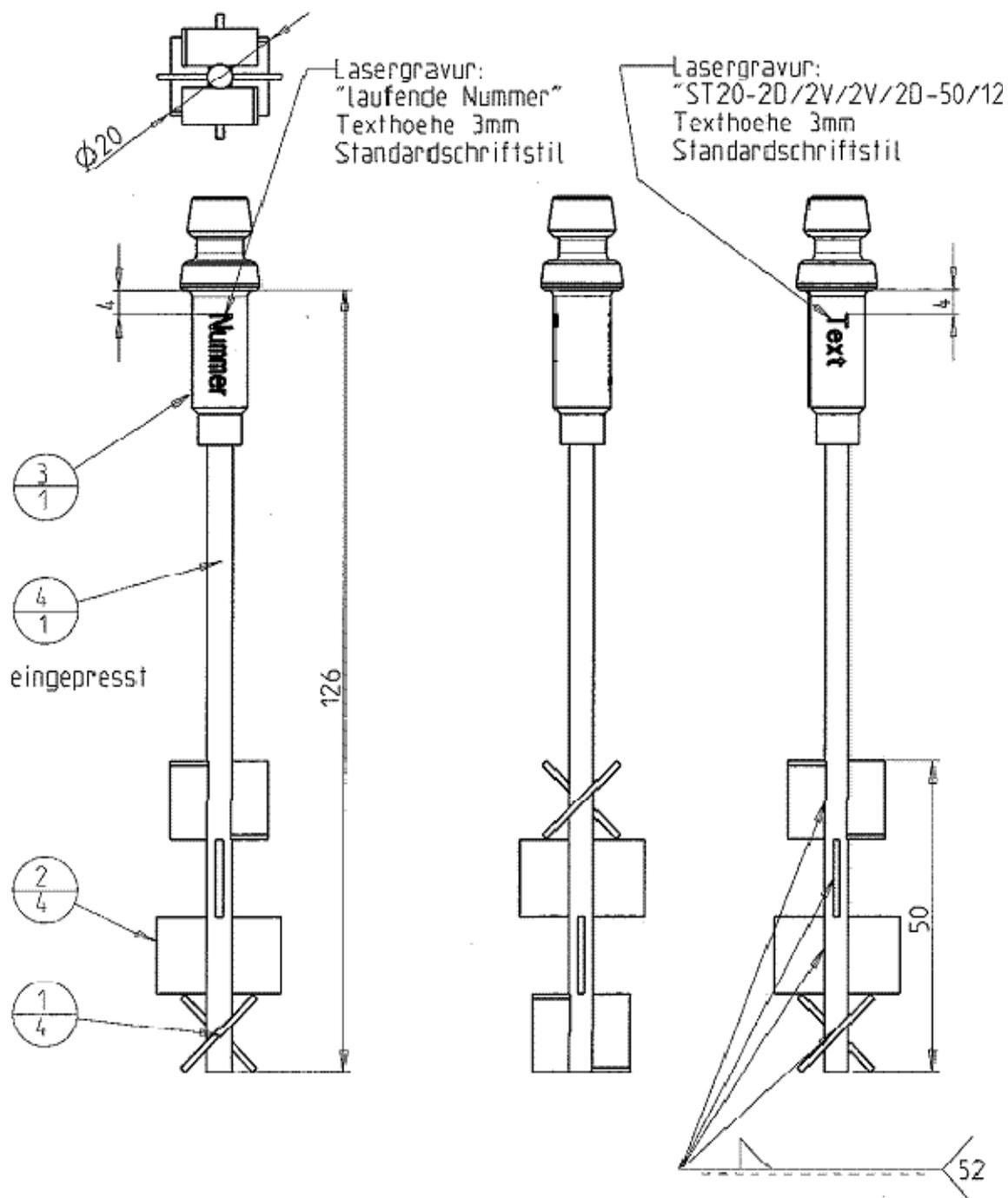
PROPRIETES	RELATION UTILISEE
Masse volumique du sorbet	$\rho = \frac{1}{\frac{1 - X_{mg}}{\rho_s} + \frac{X_{mg}}{\rho_g}}$
Masse volumique de la glace	$\rho_g = 917 + 1,73 \cdot 10^{-4} T \quad (\rho \text{ en kg.m}^{-3} \text{ et } T \text{ en } ^\circ\text{C})$
Masse volumique de la solution de saccharose	$\rho_s = \rho_{\text{eau}} + a_1\omega + a_2\omega^2 + a_3\omega^3 + (b_1\omega + b_2\omega^2 + b_3\omega^3) * (T - 20) + (c_1\omega + c_2\omega^2 + c_3\omega^3) * (T - 20)^2 + (d_1\omega + d_2\omega^2) * (T - 20)^3 + e_1\omega(T - 20)^4$
Masse volumique de l'eau	$\rho_{\text{eau}} = (f_0 + f_1T + f_2T^2 + f_3T^3 + f_5T^5)/(1 + f_6T)$

<b>Fraction volumique du sorbet</b>	$\phi_{v.g} = \frac{\rho}{\rho_g} X_{mg}$
<b>Enthalpie massique du sorbet</b>	$H_m = X_{mg} \left( -\Delta H_f + \int_0^T C_{p_g}(T') dT' \right) + (1 - X_{mg}) \int_0^T C_{p_s}(T') dT'$ où $\Delta H_f$ est la chaleur latente de fusion à 0°C
<b>Capacité thermique du sorbet</b>	$C_p = C_{p_g} X_{mg} + C_{p_s} (1 - X_{mg}) - \Delta H_f \frac{dX_{mg}}{dT}$
<b>Capacité thermique de la glace</b>	$C_{p_g} = 2116,2 + 7,80 T \quad (C_p \text{ en } J.kg^{-1}.K^{-1} \text{ et } T \text{ en } ^\circ C)$
<b>Capacité thermique du saccharose, de l'eau et de la solution</b>	$C_{p_s} = C_{p_{eau}} (1 - X_{m,s}) + C_{p_{saccharose}} X_{m,s}$ Où $C_{p_{eau}} = 4186,8$ et $C_{p_{saccharose}} = 1676,8 + 7,5 T$ ( $C_p$ en $J.kg^{-1}.K^{-1}$ et $T$ en $^\circ C$ )
<b>Variation de la fraction massique de glace</b>	$\frac{dX_{mg}}{dT} = \omega_0 \frac{-0,0012T^2 - 0,025T - 0,1326}{\left( -0,0004T^3 - 0,0125T^2 - 0,1326T + 0,0192 \right)^2}$
<b>Conductivité thermique du sorbet</b>	$\lambda = \lambda_s \left[ \frac{2\lambda_s + \lambda_g - 2\phi_{v.g} (\lambda_s - \lambda_g)}{2\lambda_s + \lambda_g + \phi_{v.g} (\lambda_s - \lambda_g)} \right]$
<b>Conductivité thermique de la glace</b>	$\lambda_g = 2,24 + 5,975 \cdot 10^{-3} (-T)^{1,156} \quad (\lambda \text{ en } W.m^{-1}.K^{-1} \text{ et } T \text{ en } ^\circ C)$
<b>Conductivité thermique de la solution de saccharose</b>	$\lambda_s = (1 - \omega) (0,563 + 1,976 \cdot 10^{-3} T - 7,847 \cdot 10^{-6} T^2) + \omega (0,2606 + 0,8 \cdot 10^{-3} T - 2,381 \cdot 10^{-6} T^2)$

Avec les constantes suivantes (USI) :

$a_1 = 385,8507$	$a_2 = -13,0343$	$a_3 = -3,6663$	
$b_1 = -0,459244$	$b_2 = 7,5699 \cdot 10^{-2}$	$b_3 = 6,2667 \cdot 10^{-2}$	
$c_1 = 6,019 \cdot 10^{-3}$	$c_2 = -1,3008 \cdot 10^{-3}$	$c_3 = -4,907 \cdot 10^{-4}$	
$d_1 = -5,110 \cdot 10^{-5}$	$d_2 = 1,580 \cdot 10^{-5}$		
$e_1 = 1,986 \cdot 10^{-7}$			
$f_0 = 999,83952$	$f_1 = 16,952577$	$f_2 = -7,9905 \cdot 10^{-3}$	$f_3 = -46,2417 \cdot 10^{-6}$
$f_4 = 105,846 \cdot 10^{-9}$	$f_5 = -281,03 \cdot 10^{-12}$	$f_6 = 16,887 \cdot 10^{-3}$	

## ANNEXE 2. DIMENSIONS DE L'HELICE DU VISCOSIMETRE

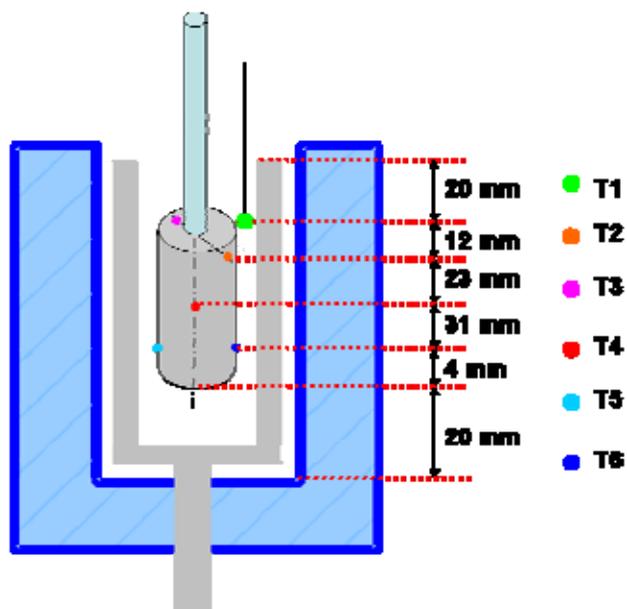


Laengen- masze	0.5 bis 3	>3 bis 6	>6 bis 30	>30 bis 120	>120 bis 400	>400 bis 1000
i	$\pm 0.05$	$\pm 0.05$	$\pm 0.1$	$\pm 0.15$	$\pm 0.2$	$\pm 0.3$
m	$\pm 0.1$	$\pm 0.1$	$\pm 0.2$	$\pm 0.3$	$\pm 0.5$	$\pm 0.8$
c	$\pm 0.2$	$\pm 0.3$	$\pm 0.5$	$\pm 0.8$	$\pm 1.2$	$\pm 2$

Winkel- masze	bis 10	>10 bis 50	>50 bis 120	>120 bis 400	ueber 400
i	$\pm 1^\circ$	$\pm 0^\circ 30'$	$\pm 0^\circ 20'$	$\pm 0^\circ 10'$	$\pm 0^\circ 5'$
m	$\pm 1^\circ$	$\pm 0^\circ 30'$	$\pm 0^\circ 20'$	$\pm 0^\circ 10'$	$\pm 0^\circ 5'$
c	$\pm 1^\circ 30'$	$\pm 1^\circ$	$\pm 0^\circ 30'$	$\pm 0^\circ 15'$	$\pm 0^\circ 10'$

### ANNEXE 3. HETEROGENEITE DE LA TEMPERATURE DANS LA CUVE DU SIMULATEUR

Pour vérifier l'homogénéité de température, nous avons installé cinq thermocouples (T2,..., T6) sur un cylindre que l'on plonge dans la cuve du simulateur. Un sixième thermocouple T1 est ajouté à côté du cylindre comme le montre le schéma suivant. Une solution à 30% de sucre est introduite dans la cuve et est congelée dans les conditions de référence ( $T_b = -20^\circ\text{C}$ ,  $N_{\text{rac}} = 300$  tr/min).



Les mesures thermiques montrent que la température dans la cuve est hétérogène. L'exemple illustré ci-dessous montre un décalage entre la surface et le fond de la cuve. A noter que cet essai a été effectué sans stabilisation préalable de la température.

Figure A3-1. Disposition de différents thermocouples pour vérifier l'homogénéité de la température dans la cuve du simulateur.

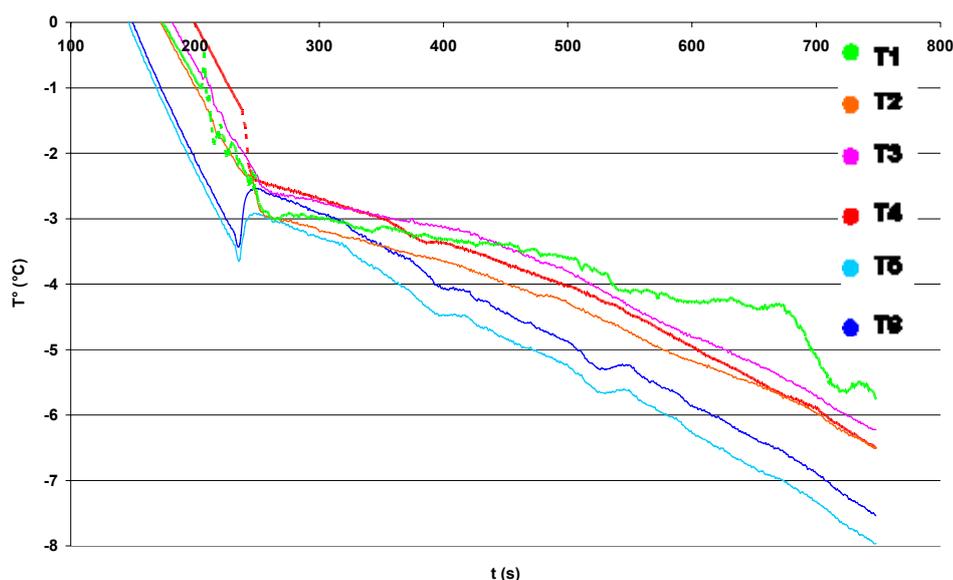


Figure A3-2. Etude de l'homogénéité de température dans le simulateur lors de la congélation d'une solution à 30% de sucre dans les conditions de référence ( $T_b = -20^\circ\text{C}$ ,  $N_{\text{rac}} = 300$  tr/min).

---

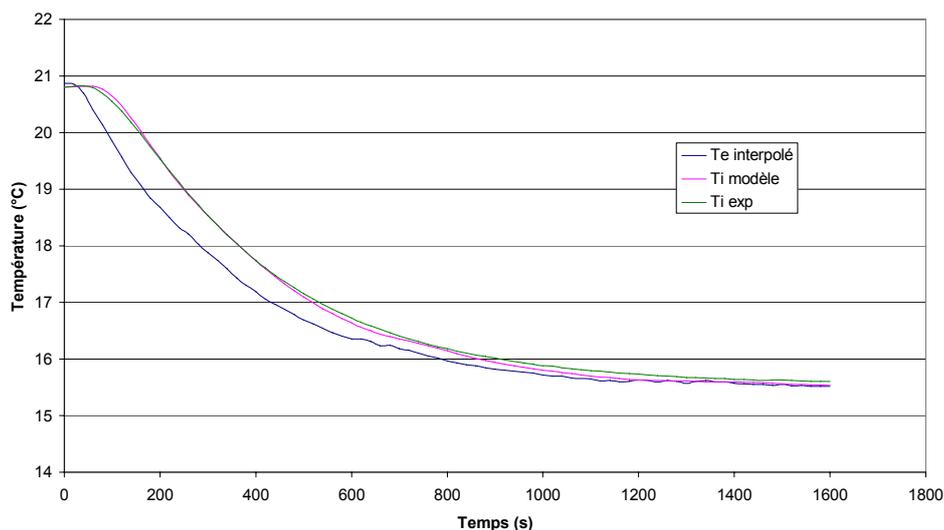
#### ANNEXE 4. DETERMINATION DU NOMBRE DE PECKET CARACTERISANT LA DIFFUSIVITE DE MELANGE

L'estimation du nombre de Péclet en fonction du nombre de Reynolds (et donc de  $D_{m,max}$  en fonction de la vitesse de rotation des lames et de la viscosité) a été réalisée par minimisation des écarts entre, d'une part, le modèle 1D et d'autre part, une mesure de température dans une situation de refroidissement sans changement de phase (monophasique).

Expérimentalement, on mesure l'évolution de la température d'une solution de saccharose, à l'aide d'une sonde Pt100, placée au centre de l'échangeur. L'ECSR est refroidi par un cryostat, de 20°C à 15°C. Cette faible variation de température permet de considérer que la viscosité de la solution reste à peu près constante pour une fraction massique de sucre donnée (pour une solution à 30% de sucre, elle ne varie que de 0,0032 à 0,0038 Pa.s au cours du refroidissement).

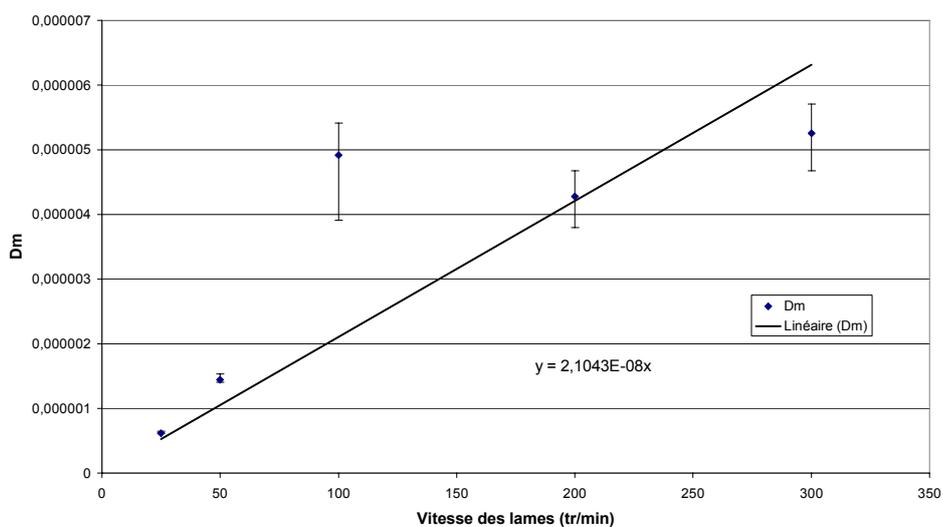
Afin d'étudier l'influence de la viscosité, deux solutions eau-sucre à 30% et 60% en masse ont été utilisées. La vitesse de rotation des lames a varié de 25 à 300 tr/min en 5 paliers (25-50-100-200-300 tr/min)

Pour identifier la valeur de  $D_{m,max}$ , on minimise avec la fonction *fminbnd* de Matlab la somme des carrés des écarts entre l'évolution de la température au centre de l'échangeur prédite par le modèle et mesurée. L'évolution de la température de paroi mesurée expérimentalement ( $T_e$ ) est fournie au code calcul ainsi que les conditions expérimentales (température initiale, vitesse de rotation des lames, titre massique en sucre). Après une étude de sensibilité au nombre de maille, celui-ci a été fixé à 20. La figure ci-dessous nous montre l'évolution de la température pour la solution avec 30% de sucre, et une vitesse de rotation des lames de 50 tr/min obtenue expérimentalement ( $T_{i,exp}$ ) et par simulation ( $T_{i,modèle}$ ). Le Peclet identifié dans ce cas est de 468.



**Figure A4-1. Comparaison de l'évolution de température entre le modèle 1-D et l'expérimentation, pour la solution avec 30% de sucre et à 50 tr/min.**

L'ajustement a été réalisé pour les 5 vitesses avec une solution de sucre à 30%. La figure ci-dessous montre l'évolution de  $D_{m,max}$  avec la vitesse de rotation des lames.



**Figure A4-2. Evolution de  $D_{m,max}$  en fonction de la vitesse de rotation des lames (solution à 30% de sucre)**

Les barres d'erreur correspondent à une variation de 5% sur le critère d'identification du nombre de Peclet (somme des carrés des écarts entre la température du modèle et la température expérimentale) :

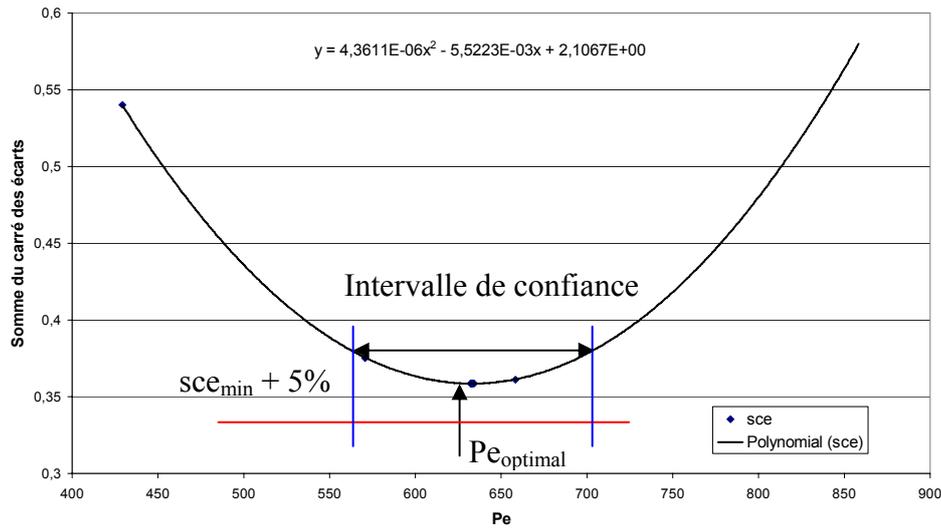


Figure A4-3. Signification de la barre d'erreur

On constate que globalement la diffusivité de mélange  $D_{m,max}$  augmente avec la vitesse du racleur, ce à quoi on pouvait s'attendre puisque ce coefficient représente le mélange dû aux tourbillons générés par les lames. Mais il y a une exception dans le cas d'une vitesse égale à 100 tr/min (qui correspond à un nombre de Reynolds d'environ 400). Cet écart peut être dû à des problèmes rencontrés avec les sondes de température lors des mesures. Dans ce cas, l'estimation de  $D_{m,max}$  est sans doute très sensible à de faibles erreurs de mesure comme le laisse penser la grande barre d'erreur pour ce point.

En première approche et faute de mesures plus précises, nous considérons que la diffusivité de mélange  $D_{m,max}$  est une fonction linéaire de la vitesse de rotation des lames. Par une régression linéaire, on peut alors déduire la valeur d'un nombre de Peclet constant quelle que soit la vitesse de rotation des lames. En effet :

$$D_m = \frac{(R_e - R_{eq}) \cdot 2\pi \cdot N_{rac} \cdot R_e}{Pe}$$

où  $N_{rac}$  est la vitesse de rotation du racleur exprimé en tours par seconde.

La valeur obtenue est  $Pe=643$ .

Ceci conduit à considérer que le nombre de Peclet est indépendant du nombre de Reynolds. Si tel est le cas, la diffusivité de mélange ne devrait pas non plus dépendre de la viscosité. C'est pourquoi, nous avons comparé des résultats expérimentaux pour une solution plus visqueuse

(solution à 60% de sucre) avec le modèle pour un nombre de Peclet fixé à la valeur obtenue précédemment (643)

Les figures suivantes montrent les résultats obtenus avec  $Pe=643$  ou avec ajustement du  $Pe$  pour deux vitesses de rotation des lames : 300tr/min et 100tr/min.

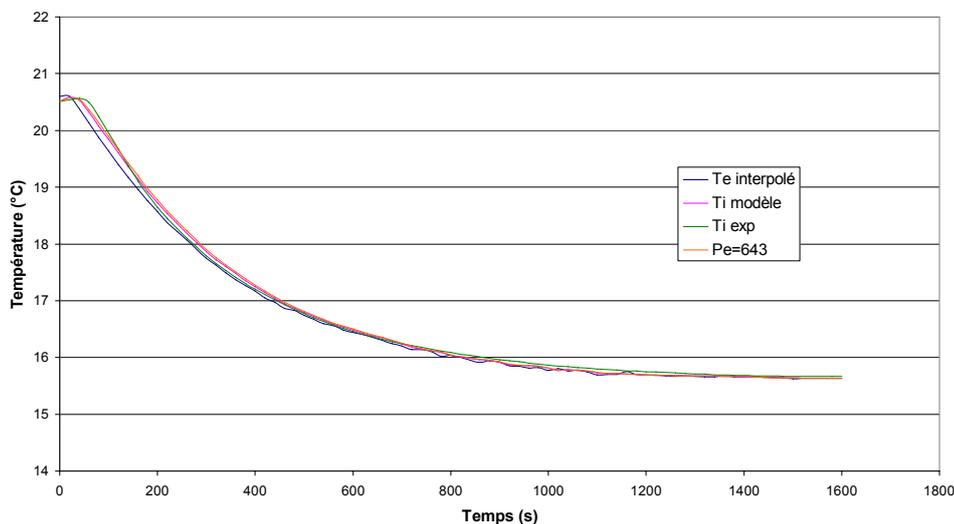


Figure A4-4. Comparaison de l'évolution de la température pour  $Pe=643$  et  $Pe=Pe_{optimal}$ , pour une vitesse de rotation des lames de 300rpm et une solution sucrée à 60%.

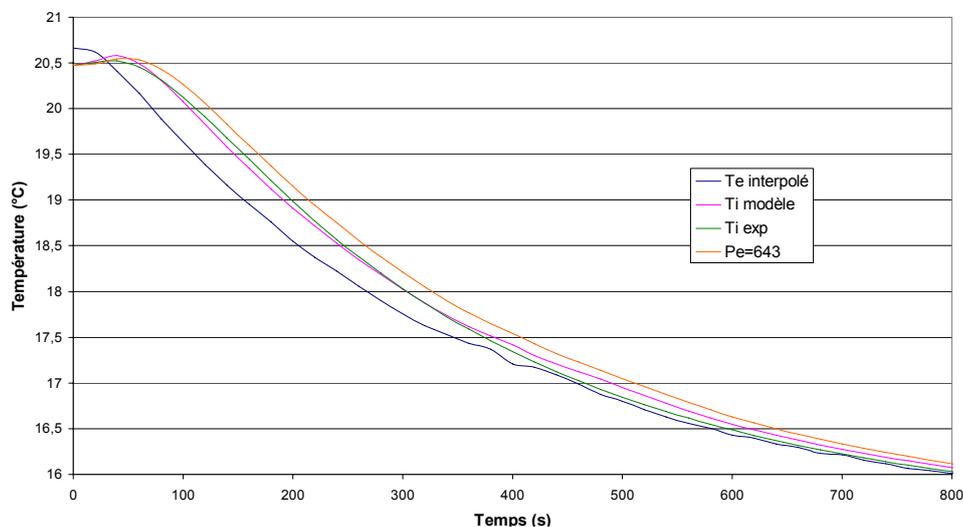
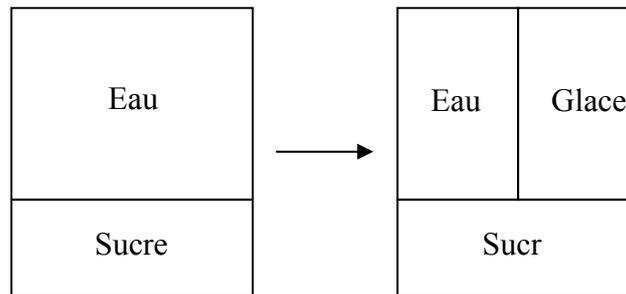


Figure A4-5. Comparaison de l'évolution de la température pour  $Pe=643$  et  $Pe=Pe_{optimal}$ , pour une vitesse de rotation des lames de 100rpm et une solution sucrée à 60%

D'après ces résultats, on peut considérer que prendre une valeur de Peclet constante semble raisonnable.

## ANNEXE 5. PROPRIETE DES MATERIAUX

On suppose que le volume massique partiel de la glace est égal à celui de l'eau et que le volume massique partiel du saccharose est constant. Le volume du mélange est donc constant lors de la cristallisation de la glace. Par ailleurs, la masse de saccharose par masse de mélange reste également constant.



D'où

$$\omega_0 = (1 - X_{mg})\omega : \frac{\text{kg sucre}}{\text{kg mélange}} = \frac{\text{kg solution}}{\text{kg mélange}} \times \frac{\text{kg sucre}}{\text{kg solution}}$$

$$X_{mg} = \frac{\rho_e}{\rho} \varphi_g : \frac{\text{kg glace}}{\text{kg mélange}} = \frac{\text{kg glace}/\text{m}^3 \text{ glace}}{\text{kg mélange}/\text{m}^3 \text{ mélange}} \times \frac{\text{m}^3 \text{ glace}}{\text{m}^3 \text{ mélange}}$$

Valeurs retenues pour les simulations

$$\rho_e = 1000 \text{ kg/m}^3$$

$$\rho = \rho_e (1 + 0.4 \omega_0) \quad (\text{régression linéaire à } 0^\circ\text{C})$$

$$C_{p\text{solution}} = C_e(1 - \alpha_0) + C_s \alpha_0 \quad (\text{Bubnik 1995})$$

$$C_{p_e} = 4187 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

$$C_{p_s} = 1676 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

$$\Delta H_f = 336.6 \cdot 10^3 \text{ J.kg}^{-1}$$

## ANNEXE 6. DISCRETISATION DES EQUATIONS

### ▪ Discrétisation en r du bilan thermique

Le bilan thermique est discrétisé par la méthode des volumes finis selon le rayon r de l'échangeur. On obtient :

$$\frac{\partial u_j}{\partial t} = \frac{S_{in,j}}{V_j} \left( (\lambda_{app.in,j} a + D_{m.in,j}) \frac{u_{j-1} - u_j}{\Delta r} + \sum_{i=1}^{imax} \lambda_{app.in,j} b \frac{\pi L_i^3}{6} \Delta L \frac{\psi_{i,j-1} - \psi_{i,j}}{\Delta r} \right) - \frac{S_{in,j+1}}{V_j} \left( (\lambda_{app.in,j+1} a + D_{m.in,j+1}) \frac{u_j - u_{j+1}}{\Delta r} + \sum_{i=1}^{imax} \lambda_{app.in,j+1} b \frac{\pi L_i^3}{6} \Delta L \frac{\psi_{i,j} - \psi_{i,j+1}}{\Delta r} \right) + \frac{q_{visqueux}}{V_j}$$

où  $\lambda_{app.in,j}$  est la diffusivité thermique de la solution à l'interface entre les mailles j-1 et j.

$D_{m.in,j}$  correspond à la diffusivité thermique à l'interface entre les mailles j-1 et j.

$S_{in,j} = 2 \pi r_{in,j} h$  est la surface mise en jeu à l'interface entre les mailles j-1 et j, avec :

$$r_{in}(j) = R_i + (j - 1)\Delta r.$$

La position radiale s'obtient grâce à  $r(j) = R_i + (j - \frac{1}{2})\Delta r$

Et le volume de la maille j est le suivant :  $V_j = \pi(r_{in,j+1}^2 - r_{in,j}^2) \times h$ .

### ▪ Discrétisation en L du bilan de population

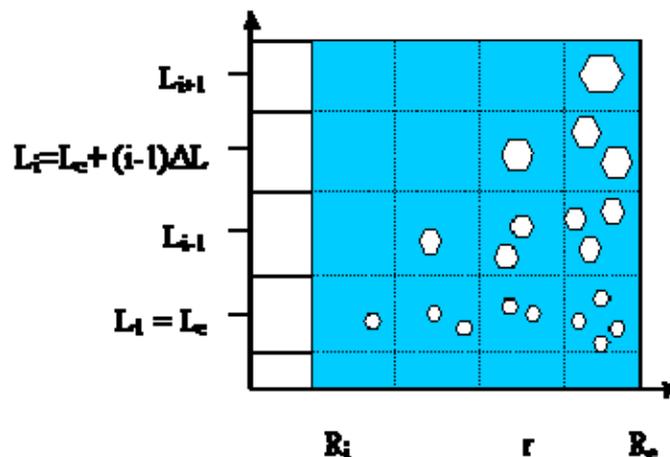


Figure A6-1. Discrétisation du bilan de population.

Un schéma amont a été adopté pour la croissance. Le bilan des termes de croissance-fusion est différent selon que<sup>11</sup> :

$$T < T_{\text{sat}}(\omega) \Leftrightarrow G > 0 : \text{ croissance}$$

$$T > T_{\text{sat}}(\omega) \Leftrightarrow G < 0 : \text{ fusion}$$

Si  $G > 0$  alors, par croissance :

- des cristaux de la classe  $i-1$  rentrent dans la classe  $i$  proportionnellement à la densité de cristaux de la classe d'origine (amont<sup>12</sup>) c'est-à-dire à  $\psi_{i-1}$
- des cristaux de la classe  $i$  sortent de la classe  $i$  proportionnellement à la densité de cristaux de la classe d'origine c'est-à-dire à  $\psi_i$

Le bilan (sortie moins entrée) des flux par croissance sur la classe  $i$  s'écrit (par unité de volume et de temps) pour  $G$  indépendant de  $L$  :

$$G(\psi_i - \psi_{i-1}) \text{ d'où la discrétisation } \frac{\partial}{\partial L}(G \cdot \psi) \approx G \frac{\psi_i - \psi_{i-1}}{\Delta L}$$

Si  $G < 0$  ( $|G| = -G$ ) alors, par fusion,

- des cristaux de la classe  $i+1$  rentrent dans la classe  $i$  proportionnellement à la densité de cristaux de la classe d'origine c'est-à-dire à  $\psi_{i+1}$
- des cristaux de la classe  $i$  sortent de la classe  $i$  proportionnellement à la densité de cristaux de la classe d'origine c'est-à-dire à  $\psi_i$

Le bilan (sortie moins entrée) des flux par croissance sur la classe  $i$  s'écrit (par unité de volume et de temps)

$$|G|(\psi_i - \psi_{i+1}) = G(\psi_{i+1} - \psi_i) \text{ d'où la discrétisation } \frac{\partial}{\partial L}(G \cdot \psi) \approx G \frac{\psi_{i+1} - \psi_i}{\Delta L}$$

<sup>11</sup> A un instant donné  $G$  peut être positif à une position radiale et négatif à une autre

<sup>12</sup> Le terme amont a été choisi par analogie avec le schéma amont utilisé en convection-diffusion

En remarquant que si  $G > 0$  :  $\max(0, G) = G$  et  $\min(0, G) = 0$  alors que si  $G < 0$  :  $\max(0, G) = 0$  et  $\min(0, G) = G$ , on peut regrouper les deux cas, le bilan de population de cristaux de la classe  $i$  s'écrit alors :

$$\frac{\partial \psi_i}{\partial t} + \left( \max(0, G) \frac{\psi_i - \psi_{i-1}}{\Delta L} + \min(0, G) \frac{\psi_{i+1} - \psi_i}{\Delta L} \right) = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r D_m \frac{\partial \psi_i}{\partial r} \right)$$

#### ▪ Discrétisation en $r$ du bilan de population

Pour chaque classe de taille, l'équation précédente est discrétisée selon le rayon  $r$  avec un schéma centré en volumes finis. On obtient :

$$\frac{\partial \psi_{i,j}}{\partial t} = \frac{S_{in,j} D_{m,in,j}}{V_j} \frac{\psi_{i,j-1} - \psi_{i,j}}{\Delta r} - \frac{S_{in,j+1} D_{m,in,j+1}}{V_j} \frac{\psi_{i,j} - \psi_{i,j+1}}{\Delta r} - \left( \max(0, G) \frac{\psi_{i,j} - \psi_{i-1,j}}{\Delta L} + \min(0, G) \frac{\psi_{i+1,j} - \psi_{i,j}}{\Delta L} \right)$$

où  $S_{in,j} D_{m,in,j} \frac{\psi_{i,j-1} - \psi_{i,j}}{\Delta r} \Delta L$  et  $S_{in,j+1} D_{m,in,j+1} \frac{\psi_{i,j} - \psi_{i,j+1}}{\Delta r} \Delta L$  sont les flux diffusifs de cristaux de la maille  $j-1$  à la maille  $j$  et de la maille  $j$  à la maille  $j+1$ .

#### ▪ Discrétisation en $t$ :

Pour toutes les équations, on utilise un schéma explicite en temps.

On a pour :  $\frac{\partial \psi_{i,j}}{\partial t} \rightarrow \frac{\psi_{i,j}^{k+1} - \psi_{i,j}^k}{\Delta t}$  et tous les termes de droite sont calculés à l'instant  $k$ .

De même :  $\frac{\partial u_j}{\partial t} \rightarrow \frac{u_j^{k+1} - u_j^k}{\Delta t}$  pour l'énergie, avec tous les termes de droite qui sont calculés à l'instant  $k$ .

Pour le choix du pas de temps, on s'assure de la stabilité du schéma grâce au nombre de Fourier de maille :  $F_{0maille}$ . On sait que le critère de stabilité est  $F_{0maille} < \frac{1}{2}$  pour une conduction 1D

cartésienne à propriétés constantes (en gros, il ne faut pas que la diffusion ait parcourue plus que  $\Delta r$  en un pas de temps) :

$$\frac{D\Delta t}{\Delta r^2} < \frac{1}{2} \Rightarrow \Delta t < \frac{1}{2} \frac{\Delta r^2}{D_{\max}}$$

Comme nous avons une situation plus complexe nous prendrons  $Fo_{\text{maille}}=1/10$

Dans notre cas, nous avons 2 diffusions : la diffusion thermique et la diffusivité de mélange. Nous conservons donc le coefficient de diffusion le plus grand :

$$D_{\max} = \max\{D_{\text{m.max}}, \max\{\lambda_{\text{app}}/\rho C\}\} \quad \text{avec} \quad \max\{\lambda_{\text{app}}/\rho C\} \approx \frac{\lambda_{\text{glace}}}{\rho_{\text{solution}} C_{\text{solution}}}$$

Les cas particuliers liés des conditions aux limites en L et en r sont détaillés dans le rapport de master de Damien LEAL 2008.





## Résumé

Cette étude s'intéresse à l'étape de glaçage lors de la congélation d'un produit liquide complexe, de type sorbets ou crème glacée. Cette étape a lieu dans des Echangeurs de Chaleur à Surface Raclée (ECSR) ou freezers. Au cours de cette étape, la formule initiale ou le mix est le siège de plusieurs phénomènes : les transferts thermiques, la cristallisation de l'eau en glace et le cisaillement. Cette étape prédispose la qualité finale du produit, notamment sa texture. L'étude entreprise lors de ce travail de thèse a pour objectif de mieux comprendre l'évolution du produit durant le glaçage et de caractériser l'influence des variables du procédé et de certains aspects de formulation sur la texture du produit. Pour cela, on s'est intéressé plus particulièrement à la taille des cristaux et à la viscosité.

Notre approche a combiné l'expérimentation (à l'échelle du laboratoire) et la modélisation (cinétique de cristallisation et simulation numérique des écoulements et des transferts thermiques). L'étude expérimentale a été réalisée à l'échelle du laboratoire (dans un simulateur d'ECSR) dans des conditions thermiques et mécaniques contrôlées. Elle a permis de suivre l'évolution structurale (granulométrie...) et rhéologique (viscosité) du produit durant la cristallisation. Ensuite, un modèle couplant les transferts thermiques et la cristallisation a été développé afin d'aider à la compréhension des mécanismes et de permettre la simulation de l'évolution du produit durant cette étape de glaçage.

**Mots clés :** Cristallisation; Glace ; Echangeur de chaleur à surface raclée; Taille des cristaux; Viscosité; Modélisation.

## Abstract

This study focuses on the freezing stage during the processing of a complex liquid such as sorbet or ice cream. This step takes place in Scraped Surface Heat Exchangers (SSHE) or freezers. During this stage, the original mix is subjected to several phenomena: heat transfer, crystallization of water into ice and shear. This predisposes the final quality of the product, especially its texture. This study aims to better understand the evolution of the product during the freezing and to characterize the influence of process variables and formulation aspects on the texture of the product, and particularly on crystal size and viscosity.

Our approach has combined the experiment (at the laboratory scale) and modelling (kinetics of crystallization and numerical simulation of flow and heat transfer). The experimental study was performed at the laboratory scale (in a SSHE simulator) under controlled thermal and mechanical conditions. This work allowed to monitor the structural (size ...) and rheological (viscosity) evolutions of the product during the crystallization. Then, a model coupling the heat transfer and crystallization was developed to better understand the mechanisms and allow the simulation of the product evolution during the freezing step.

**Keywords:** Crystallization; Scraped surface heat exchanger; Ice crystal size; Viscosity; modelling.