



HAL
open science

Procédé de production de caramels prébiotiques riches en dianhydrides de fructose : études cinétique et rhéologique à l'échelle laboratoire et extrapolation par CFD

Imelda Elizabeth Ortiz Cerda

► **To cite this version:**

Imelda Elizabeth Ortiz Cerda. Procédé de production de caramels prébiotiques riches en dianhydrides de fructose : études cinétique et rhéologique à l'échelle laboratoire et extrapolation par CFD. Génie des procédés. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI; Universidad Autonoma de San Luis Potosi, 2017. Français. NNT : 2017PA066070 . tel-01611044

HAL Id: tel-01611044

<https://theses.hal.science/tel-01611044>

Submitted on 5 Oct 2017

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.

Université Pierre et Marie Curie

Université Autonome de San Luis Potosí

ED 391 - Sciences mécaniques, acoustique, électronique et robotique

Laboratoire de Chimie Moléculaire et Génie des Procédés Chimiques et Energétiques

Equipe Génie des procédés

**Procédé de production de caramels prébiotiques
riches en dianhydrides de fructose**
Etudes cinétique et rhéologique à l'échelle laboratoire
et extrapolation par CFD

Par **Imelda Elizabeth ORTIZ CERDA**

Thèse de doctorat en Génie des procédés

Dirigée par Jean-Louis HAVET (Le Cnam), Isabelle MABILLE (UPMC)
et Mario MOSCOSA SANTILLAN (UASLP)

Présentée et soutenue publiquement le _____ 2017

Devant un jury composé de :

| | | |
|-------------------------|----------------------------------|-------------|
| Miguel ABUD ARCHILA | Professeur (ITTG) | Rapporteur |
| Gilles TRYSTRAM | Professeur (AgroParisTech) | Rapporteur |
| Farzaneh AREFI-KHONSARI | Professeur (UPMC) | Examinateur |
| Jean-Louis HAVET | Professeur (Le Cnam) | Examinateur |
| Isabelle MABILLE | Maître de conférences HDR (UPMC) | Examinateur |
| Mario MOSCOSA SANTILLAN | Professeur (UASLP) | Examinateur |
| Israel RODRÍGUEZ TORRES | Professeur (UASLP) | Examinateur |
| Phahath THAMMAVONG | Ingénieur de recherche (Le Cnam) | Examinateur |
| Catherine PORTE | Professeur émérite (Le Cnam) | Invitée |



Except where otherwise noted, this work is licensed under
<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/>

“Les grands esprits se rencontrent”

Voltaire

A mi familia, a pesar de la distancia es mi mayor apoyo,

porque la distancia separa cuerpos no corazones.

A mis Padres, por no cortar mis alas y dejarme volar.

A Matías, por llegar justo en este momento a dar alegría.

REMERCIEMENTS

A l'issue de cette rédaction, je suis convaincue que la thèse est loin d'être un travail solitaire. Merci à tous ceux qui ont contribué directement ou indirectement à ce travail doctoral.

Je tiens à remercier en premier lieu mes directeurs de thèse : Monsieur Jean-Louis HAVET, Professeur au Cnam et Directeur du laboratoire de Chimie Moléculaire et Génie des Procédés Chimiques et Energétiques pour m'avoir accueillie au sein du laboratoire et pour toutes les heures qu'il a consacrées à diriger cette recherche. J'ai apprécié sa disponibilité, sa patience, sa compréhension et surtout ses qualités humaines tout au long de la thèse. Monsieur Mario MOSCOSA SANTILLAN, Professeur de l'Université Autonome de San Luis Potosí, pour la confiance qu'il m'a accordée pendant plus de six années de recherche sous sa tutelle et pour m'avoir offert l'opportunité de réaliser mon doctorat en France. Madame Isabelle MABILLE, Maître de conférences HDR de l'Université de Pierre et Marie Curie, pour ses précieux conseils tout au long de cette thèse.

J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur Gilles TRYSTRAM, Professeur à l'AgroParisTech et à Monsieur Miguel ABUD ARCHILA, Professeur à l'Institut Technologique de Tuxtla Gutiérrez pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant d'être rapporteurs et membres du jury de ce travail.

Mes remerciements s'adressent également à Madame Farzaneh AREFI-KHONSARI, Professeur à l'Université de Pierre et Marie Curie et Monsieur Israel RODRÍGUEZ TORRES Professeur à l'Université Autonome de San Luis Potosí, pour avoir accepté de participer au jury de ce mémoire de thèse.

J'adresse ma profonde gratitude à Madame Catherine PORTE, Professeur émérite du Cnam, pour son investissement dans mon apprentissage de la langue française, pour tout le temps investi à la correction de mon travail et pour son apport qui a facilité la rédaction de cette thèse. Je lui exprime toute mon admiration.

Je remercie Monsieur Phahath THAMMAVONG, Ingénieur de recherche au laboratoire, pour son encadrement tout au long de cette thèse, son charisme et son soutien. Merci pour le temps consacré à corriger mon français et sa disponibilité même en dehors du travail. Merci d'avoir pris le temps pour comprendre mes idées et pour m'avoir aidé à les mettre en forme. Je ne vais pas oublier son rôle de traducteur et de dictionnaire personnel.

Je remercie Monsieur Vincent CAQUERET, Ingénieur de recherche au laboratoire pour son aide et ses conseils techniques et théoriques. Merci pour le temps consacré à corriger tous les détails de cette thèse.

Mes remerciements vont également à Monsieur José Manuel GARCÍA FERNÁNDEZ, Professeur Chercheur à l'Instituto de Investigación es Químicas (CSIC-Séville, Espagne) pour m'avoir accueillie au sein de son équipe pendant mon stage de formation technique à l'Université de Séville.

Je ne saurais oublier que ce travail a été possible grâce au soutien financier de deux organismes : l'Université Pierre et Marie Curie et le Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT).

Merci à Stéphane VITU et Marie DEBACQ, Maitres de conférences au laboratoire pour toute l'aide apportée tout au long de cette thèse.

Merci à Manuela CORAZZA, Jocelyn MOUTOUCARPIN et Clément HAUSTANT pour leurs soutiens, leurs gentillesse et leurs disponibilités pendant ces années.

Que les stagiaires Madly, Fatoumata et Daniel soient remerciés pour le temps dédié à toutes les manipulations ou simulations réalisées au laboratoire.

A tous ceux qui sont passés par le laboratoire et ceux que j'ai connus tout au long de la thèse, merci pour ces belles rencontres... Alex, Melody, Océane et Loyda.

Merci à Veronica BELANDRIA, pour son aide et son soutien pendant ma première année de thèse.

Une pensée à tous les doctorants du laboratoire Procédés, Plasmas, Microsystèmes : bien que je ne sois pas physiquement au sein de leur laboratoire, ils m'ont intégrée dans leur équipe notamment lors des soirées.

Merci à toutes les personnes que j'ai rencontrées depuis mon arrivée en France. Il n'est pas facile d'arriver dans un pays étranger, mais leur soutien, leur aide et leur amitié ont fait de ce passage une expérience merveilleuse.

Je remercie tout particulièrement Erick pour avoir partagé ses connaissances et pour m'avoir aidé à surmonter les difficultés. Merci pour sa présence et son soutien quotidien dans cette aventure que nous avons commencée ensemble. Te convertiste en mi familia, mi cómplice y mi compañero de aventuras, Gracias.

SOMMAIRE

| | |
|--|----|
| REMERCIEMENTS | 1 |
| SOMMAIRE | 1 |
| LISTE DES ABREVIATIONS | 9 |
| LISTE DES FIGURES | 11 |
| LISTE DES TABLEAUX | 15 |
| INTRODUCTION GÉNÉRALE..... | 17 |
| CHAPITRE 1 | 23 |
| 1. Introduction | 25 |
| 2. La caramélisation et les caramels | 26 |
| 2.1 La caramélisation | 28 |
| 2.2 Les caramels..... | 29 |
| 2.2.1 Classification des caramels..... | 29 |
| 2.2.2 Qualité des caramels | 31 |
| 2.2.3 Composition des caramels | 32 |
| 2.2.3.1 La fraction volatile | 32 |
| 2.2.3.2 La fraction non volatile | 33 |
| 3. Les procédés de production du caramel | 34 |
| 3.1 Les procédés de caramélisation « classiques » | 34 |
| 3.1.1 Procédés discontinus..... | 34 |
| 3.1.2 Procédés continus | 35 |
| 3.2 Les nouveaux procédés | 36 |
| 3.2.1 Cuisson-extrusion | 36 |
| 3.2.2 Induction..... | 36 |
| 3.2.3 Micro-ondes..... | 36 |
| 4. Les prébiotiques | 37 |
| 4.1 Intérêt et propriétés des prébiotiques | 37 |
| 4.2 Les dianhydrides de fructose..... | 39 |
| 4.3 L'utilisation des dianhydrides de fructose | 41 |
| 4.3.1 Les DAF comme prébiotiques | 41 |
| 4.3.2 L'effet anti-cancérigène des DAF | 41 |
| 4.4 Extraction et synthèse des dianhydrides de fructose..... | 42 |
| 4.4.1 Extraction et caractérisation des DAF issus des plantes..... | 42 |
| 4.4.2 Production des DAF à partir de micro-organismes | 42 |
| 4.4.3 Synthèses de DAF par voie chimique..... | 43 |
| 4.4.3.1 Synthèse par activation protonique | 43 |
| 4.4.3.2 Synthèse par activation thermique | 44 |
| 4.4.3.3 Synthèse activée par un catalyseur hétérogène | 46 |

| | |
|---|----|
| 5. Conclusion..... | 48 |
| CHAPITRE 2 | 51 |
| 1. Introduction | 53 |
| 2. Etude bibliographique | 54 |
| 2.1 Présentation des différents schémas réactionnels | 54 |
| 2.2 Réaction en milieu aqueux homogène | 56 |
| 2.3 Réaction en milieu hétérogène | 59 |
| 2.4 Conclusion | 61 |
| 3. Matériels et méthodes..... | 62 |
| 3.1 Synthèse des caramels..... | 62 |
| 3.1.1 Dispositif expérimental (réacteur discontinu) | 62 |
| 3.1.2 Protocole expérimental | 63 |
| 3.2 Analyse par chromatographie en phase gazeuse..... | 64 |
| 3.2.1 Dispositifs expérimentaux | 64 |
| 3.2.2 Chromatographe en phase gazeuse | 64 |
| 3.2.3 Système de lyophilisation | 64 |
| 3.2.4 Centrifugation | 65 |
| 3.3 Préparation des échantillons avant analyse..... | 65 |
| 3.3.1 Oximation | 65 |
| 3.3.2 Tri-méthylsilylation | 65 |
| 3.4 Analyse qualitative et quantitative | 66 |
| 3.5 Préparation de la résine | 68 |
| 3.5.1 Activation de la résine | 68 |
| 3.5.2 Capacité d'échange..... | 68 |
| 4. Etude de l'influence des paramètres du procédé sur les cinétiques de réaction..... | 70 |
| 4.1 Etude préliminaire..... | 70 |
| 4.1.1 Expérimentation..... | 70 |
| 4.1.2 Exploitation des résultats..... | 72 |
| 4.2 Proposition d'un modèle | 72 |
| 4.2.1 Etude de la dégradation des DAF (voie C)..... | 73 |
| 4.2.2 Etude de la dégradation du fructose (voies A et B)..... | 74 |
| 4.2.2.1 Configuration I..... | 75 |
| 4.2.2.2 Configuration II | 76 |
| 4.2.2.3 Configuration III | 78 |
| 4.2.2.4 Configuration IV | 80 |
| 4.2.3 Conclusion | 84 |
| 4.3 Etude de l'influence des paramètres et détermination des coefficients cinétiques | 85 |

| | | |
|------------|--|-----|
| 4.3.1 | Effet de l'agitation | 85 |
| 4.3.2 | Effet de la proportion de fructose | 87 |
| 4.3.3 | Effet de la température | 89 |
| 4.3.4 | Effet de la proportion de résine | 91 |
| 5. | Conclusion..... | 93 |
| CHAPITRE 3 | | 95 |
| 1. | Introduction | 97 |
| 2. | Etude bibliographique | 97 |
| 2.1 | Taux de cisaillement et nombre de Reynolds | 98 |
| 2.1.1 | Taux de cisaillement | 98 |
| 2.1.2 | Nombre de Reynolds | 100 |
| 2.1.3 | La viscosité | 100 |
| 2.1.3.1 | Généralités | 100 |
| 2.1.3.2 | Viscosité dans les aliments | 101 |
| 2.1.3.3 | Viscosité dans les solutions de sucres..... | 104 |
| 2.2 | Masse volumique | 107 |
| 2.2.1 | Détermination de la masse volumique..... | 108 |
| 2.2.2 | Masse volumique dans les systèmes hétérogènes..... | 110 |
| 2.2.3 | La masse volumique dans certaines solutions de sucres et d'aliments..... | 111 |
| 3. | Matériels et Méthodes | 112 |
| 3.1 | Dispositifs expérimentaux | 112 |
| 3.1.1 | Viscosimètre | 112 |
| 3.1.2 | Mesure de la masse volumique..... | 114 |
| 3.2 | Protocole expérimental | 115 |
| 3.2.1 | Etude de la chute des particules..... | 115 |
| 3.2.2 | Etude préliminaire : validation du système de mesure | 116 |
| 3.2.3 | Mesure de la viscosité des systèmes étudiés | 116 |
| 3.2.4 | Mesure de la masse volumique des systèmes étudiés..... | 117 |
| 4. | Résultats expérimentaux | 118 |
| 4.1 | Mesure de la viscosité | 118 |
| 4.1.1 | Etude des mélanges fructose/eau | 118 |
| 4.1.2 | Etude de la décantation des particules | 120 |
| 4.1.3 | Etude des mélanges fructose/eau/résine et caramel/résine | 122 |
| 4.1.3.1 | Viscosité de fructose/eau/résine..... | 122 |
| 4.1.3.2 | Viscosité des mélanges caramel /résine | 123 |
| 4.1.3.3 | Comparaison des mélanges sirop/résine et caramel /résine | 124 |
| 4.1.4 | Caractérisation des types de fluides..... | 125 |

| | | |
|------------|---|-----|
| 4.2 | Mesure de la masse volumique | 126 |
| 5. | Conclusion..... | 127 |
| CHAPITRE 4 | | 129 |
| 1. | Introduction | 131 |
| 1.1 | Le mélange | 132 |
| 1.2 | Les réservoirs agités..... | 133 |
| 1.2.1 | Classification des mobiles d'agitation..... | 133 |
| 1.2.1.1 | Agitateurs à écoulement axial | 133 |
| 1.2.1.2 | Agitateurs à écoulement radial..... | 134 |
| 1.2.1.3 | Agitateurs à écoulement tangentiel..... | 134 |
| 1.2.2 | Caractérisation de l'écoulement dans un réacteur agité | 135 |
| 1.2.2.1 | Nombre de Reynolds..... | 136 |
| 1.2.2.2 | Nombre de Froude | 136 |
| 1.2.2.3 | Nombre de puissance | 136 |
| 1.2.2.4 | Puissance volumique..... | 137 |
| 1.2.2.5 | Vitesse en bout de pales | 137 |
| 1.3 | Mélangeurs statiques (réacteur continu) | 137 |
| 1.3.1 | Principe de fonctionnement | 137 |
| 1.3.2 | Avantages et inconvénients | 138 |
| 1.3.3 | Types de mélangeurs statiques | 139 |
| 1.4 | Intérêt et principe de l'extrapolation des systèmes agités..... | 141 |
| 1.5 | Application de la CFD pour l'extrapolation d'un système agité | 143 |
| 2. | Méthodologie | 145 |
| 2.1 | Stratégie d'extrapolation du système d'agitation..... | 145 |
| 2.2 | Extrapolation du réacteur discontinu | 148 |
| 2.2.1 | Approche du problème par CFD | 149 |
| 2.2.1.1 | Modèle mathématique..... | 149 |
| 2.2.1.2 | Géométrie et conditions aux limites | 150 |
| 2.2.2 | Mise à l'échelle du réacteur (1:10)..... | 150 |
| 2.2.3 | Critères de comparaison et analyse d'images | 153 |
| 2.3 | Extrapolation vers le système continu | 154 |
| 2.3.1 | Approche du problème par CFD | 155 |
| 2.3.1.1 | Modèle mathématique..... | 156 |
| 2.3.1.2 | Géométrie et conditions aux limites | 156 |
| 2.3.2 | Étude paramétrique de l'agitateur statique..... | 157 |
| 3. | Résultats | 158 |
| 3.1 | Caractérisation du réacteur à l'échelle laboratoire | 158 |

| | | |
|---|--|-----|
| 3.2 | Mise à l'échelle du réacteur agité | 159 |
| 3.2.1 | Réacteur sphérique | 160 |
| 3.2.2 | Réacteur cylindrique | 162 |
| 3.2.2.1 | Agitateur type ancre | 163 |
| 3.2.2.2 | Trois pales | 164 |
| 3.2.2.3 | Plaque perforée | 165 |
| 3.2.2.4 | Semi-circulaire | 166 |
| 3.2.3 | Validation des résultats de simulation | 168 |
| 3.3 | Mise à l'échelle du système continu | 171 |
| 4. | Conclusion..... | 175 |
| CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES | | 177 |
| BIBLIOGRAPHIE | | 183 |

LISTE DES ABREVIATIONS

| | |
|---------|--|
| CEDUS | Centre d'Etudes et de Documentation du Sucre |
| CFD | Computational Fluid Dynamics (en français « mécanique des fluides numérique ») |
| CFR | Code of Federal Regulations |
| DAF | Dianhydride de fructose |
| DEAE | Diéthylaminoéthyle |
| FAO | Food and Agriculture Organization of the United Nations |
| FID | Détecteur à ionisation de flamme |
| FOS | Fructooligosaccharide |
| FOSHU | Food for Specified Health Uses |
| Fr | Nombre de Froude |
| GOS | Glucooligosaccharide |
| HFCS 42 | Sirop de maïs à haute teneur en fructose (42% de fructose) |
| HFCS 55 | Sirop de maïs à haute teneur en fructose (55% de fructose) |
| HMF | 5-hydroxymethyl-furaldehyde |
| INFOODS | International Network of FOOD Data Systems |
| MNTN | Maladies Non Transmissibles liées à la nutrition |
| NAG | Nutraceutical Advisory Group |
| N_p | Nombre de puissance |
| OCDE | Organisation de Coopération et de Développement Economiques |
| OMS | Organisation Mondiale de la Santé |
| PAI | Produit Alimentaire Intermédiaire |
| PCRA | Plan Critique Représentatif de l'Agitation |
| PID | Proportionnel, Intégral, Dérivé |
| P/V | Rapport puissance sur volume |
| RAA | Région d'Agitation Adéquate |
| Re | Nombre de Reynolds |
| RS | Région de stagnation |
| SP1 | Sous-produits n°1 |
| SP2 | Sous-produits n°2 |
| v_p | Vitesse en bout de pales [$m.s^{-1}$] |

LISTE DES FIGURES

| | |
|---|----|
| Figure 1 : Réactions de brunissement non-enzymatique (Moll, 1993). | 27 |
| Figure 2 : Réaction de caramélisation. | 28 |
| Figure 3 : Composés présents dans la fraction volatile (http://vamtp.e-monsite.com/). | 33 |
| Figure 4 : Structure des isomères de dianhydrides de fructose (DAF). | 40 |
| Figure 5 : Formule développée du α -D-Fructof 1,2':2,1'- β -D-Fructop. | 42 |
| Figure 6 : Mécanisme de formation des DAF par activation protonique du D-fructose ou de l'inuline par l'acide fluorhydrique anhydre (Ratsimba, 2000). | 44 |
| Figure 7 : Formation des DAF par activation thermique (Ratsimba, 2000). | 45 |
| Figure 8 : Formation des cations intermédiaires par activation thermique (Ratsimba, 2000). | 45 |
| Figure 9 : Schéma réactionnel étudié (Suarez-Pereira <i>et al.</i> , 2010). | 47 |
| Figure 10 : Mécanisme réactionnel proposé par Chu et Berglund (1990). | 56 |
| Figure 11 : Schéma réactionnel simplifié de production de DAF (Chu et Berglund, 1990). | 56 |
| Figure 12 : Mécanisme réactionnel proposé par Asghari et Yoshida (2007). | 57 |
| Figure 13 : Mécanisme réactionnel simplifié proposé par Zhang <i>et al.</i> (2014). | 58 |
| Figure 14 : Mécanisme réactionnel simplifié proposé par Tang et Yu (2014). | 60 |
| Figure 15 : dispositif expérimental de synthèse de caramel. | 63 |
| Figure 16 : Représentation d'un chromatogramme obtenu pour la synthèse d'un caramel : | 66 |
| Figure 17 : Etude préliminaire pour vérifier la répétabilité des expérience : a) essai réalisé sur deux mélanges (dégradation du fructose), b) comparaison des essais (dégradation du fructose) et c) comparaison des essais (évolution DAF). | 71 |
| Figure 18 : Chromatogramme représentant l'essai de référence à 60 min. | 72 |
| Figure 19 : Mécanisme simplifié proposé pour cette étude. | 73 |
| Figure 20 : Mécanisme simplifié proposé pour la configuration I. | 75 |
| Figure 21 : Evolution des quantités de fructose et de DAF en fonction du temps. | 76 |
| Figure 22 : Mécanisme simplifié proposé pour la configuration II. | 77 |
| Figure 23 : Evolution des quantités de fructose et de DAF en fonction du temps. | 77 |
| Figure 24 : Mécanisme simplifié proposé pour la configuration III. | 78 |
| Figure 25 : Evolution des quantités de fructose et de DAF en fonction du temps. | 79 |
| Figure 26 : Evolution des quantités de fructose et de DAF en fonction du temps. | 79 |
| Figure 27 : Mécanisme simplifié pour la configuration IV. | 80 |
| Figure 28 : Evolution de la quantité de fructose de telle sorte que $k_a + k_b = k_{obs}$. | 81 |
| Figure 29 : Exemple de résultats obtenus à l'aide de Polymath : effet de k_a et k_b sur le modèle. | 82 |
| Figure 30 : Effet de k_c sur le modèle d'évolution des DAF. | 83 |
| Figure 31 : Evolution des quantités de fructose et de DAF en fonction du temps. | 83 |

| | |
|---|-----|
| Figure 32 : Evolution des quantités de fructose et de DAF en fonction du temps..... | 84 |
| Figure 33 : Effet de l'agitation dans un réacteur de 100 mL : a) fructose, b) DAF..... | 86 |
| Figure 34 : Effet de la proportion de fructose initial sur la dégradation de fructose. | 87 |
| Figure 35 : Effet de la proportion de fructose initial sur l'évolution des DAF. | 88 |
| Figure 36 : Effet de la température : a) fructose, b) DAF. | 90 |
| Figure 37 : Graphique d'Arrhenius pour la formation de DAF. | 91 |
| Figure 38 : Effet de la proportion de résine : a) fructose, b) DAF. | 92 |
| Figure 39 : Schéma représentatif du mouvement laminaire de cisaillement..... | 99 |
| Figure 40 : Comportement rhéologique des différents fluides en fonction de la contrainte de cisaillement..... | 104 |
| Figure 41 : Schéma du dispositif utilisé pour les mesures de viscosité. | 113 |
| Figure 42 : Schéma du dispositif expérimental utilisé pour la détermination de la masse volumique..... | 115 |
| Figure 43 : Viscosité dynamique en fonction du taux de cisaillement dans une solution de fructose (température 90°C et proportion fructose/eau 90/10 m/m). | 118 |
| Figure 44 : Influence de la proportion de fructose dans le sirop sur le temps de chute des particules (température 90°C et résine 0,05 g/g _{mélange})..... | 121 |
| Figure 45 : Influence de la température sur le temps de chute des particules (titre massique en fructose 0,9 et proportion de résine dans le mélange 0,05 g/g _{mélange})..... | 121 |
| Figure 46 : Evolution de la viscosité dynamique des divers fluides étudiés en fonction de la vitesse de cisaillement (température 90°C, proportion de résine 0,18 g/g _{mélange} et titre massique en fructose 0,9). | 125 |
| Figure 47 : Comparaison de la masse volumique des différents fluides étudiés (température 90°C et résine 0,18 g/g _{mélange})..... | 127 |
| Figure 48 : Modèles d'écoulement pour un agitateur axial (a) et radial (b) (Kayode, 2011). | 134 |
| Figure 49 : Modèles d'écoulement pour un agitateur tangentiel type ancre..... | 135 |
| Figure 50 : Représentation schématique d'un mélangeur statique. | 138 |
| Figure 51 : Le mélangeur SMV statique (http://www.stamixco-usa.com). | 139 |
| Figure 52 : Le mélangeur SMX statique (www.cherd.ichemejournals.com)..... | 140 |
| Figure 53 : Le mélangeur Kenics Mixer (http://www.cherd.ichemejournals.com). | 140 |
| Figure 54 : Le mélangeur SMR Sulzer (www.directindustry.fr). | 140 |
| Figure 55 : Stratégie d'extrapolation du système d'agitation. | 146 |
| Figure 56 : Domaine d'étude pour le système à échelle laboratoire..... | 148 |
| Figure 57 : Conditions aux limites pour le réacteur agité discontinu..... | 150 |
| Figure 58 : Comparaison entre le réacteur sphérique (a) et cylindrique (b)..... | 151 |
| Figure 59 : Représentation schématique des mobiles d'agitation proposés pour le réacteur cylindrique : a) plaque perforée, b) semi-circulaire c) ancre et d) trois pales..... | 152 |
| Figure 60 : Représentation du PCRA dans le système agité. | 154 |
| Figure 61 : Considération pour l'extrapolation du réacteur discontinu au réacteur continu. . | 155 |

| | |
|--|-----|
| Figure 62 : Conditions aux limites pour l'agitateur statique..... | 156 |
| Figure 63 : Champs de vitesse pour le système à l'échelle laboratoire à différentes hauteurs. | 158 |
| Figure 64 : Détermination de la RAA sur le PCRA pour le système à l'échelle laboratoire.. | 159 |
| Figure 65 : Détermination de la région d'agitation appropriée (RAA) et de la région morte (RS) pour le système du laboratoire. | 159 |
| Figure 66 : RAA (rouge) pour le système à l'échelle laboratoire (a) et pour le système extrapolé avec similarité géométrique (b). | 161 |
| Figure 67 : RS (verte) pour le système à l'échelle laboratoire (a) et pour le système extrapolé avec similarité géométrique (b). | 162 |
| Figure 68 : RAA (rouge) pour le système à l'échelle laboratoire (a) et pour le réacteur cylindrique extrapolé en utilisant un agitateur de type ancre (b). | 164 |
| Figure 69 : RS (verte) pour le système à l'échelle laboratoire (a) et pour le réacteur cylindrique extrapolé en utilisant un agitateur de type ancre (b). | 164 |
| Figure 70 : RAA (rouge) pour le système à l'échelle laboratoire (a) et pour le réacteur cylindrique extrapolé en utilisant un agitateur à trois pales (b). | 165 |
| Figure 71 : RS (verte) pour le système à l'échelle laboratoire (a) et pour le réacteur cylindrique extrapolé en utilisant un agitateur a trois pales (b). | 165 |
| Figure 72 : RAA (rouge) pour le système à l'échelle laboratoire (a) et pour le réacteur cylindrique extrapolé en utilisant un agitateur de type plaque perforée (b). | 166 |
| Figure 73 : RS (verte) pour le système à l'échelle laboratoire (a) et pour le réacteur cylindrique extrapolé en utilisant un agitateur de type plaque perforée (b). | 166 |
| Figure 74 : RAA (rouge) pour le système à l'échelle laboratoire (a) et pour le réacteur cylindrique extrapolé en utilisant un agitateur semi-circulaire (b). | 167 |
| Figure 75 : RS (verte) pour le système à l'échelle laboratoire (a) et pour le réacteur cylindrique extrapolé en utilisant un agitateur semi-circulaire (b). | 167 |
| Figure 76 : Réacteur en verre borosilicaté à double enveloppe utilisé pour la validation (http://www.verre-equipements.fr/reacteur-thermostate-2.html). | 169 |

LISTE DES TABLEAUX

| | |
|---|-----|
| Tableau 1 : Directive 95/45/CE de la Commission européenne 1995. | 30 |
| Tableau 2 : Les différentes classes de caramel colorant (dossier CEDUS). | 31 |
| Tableau 3 : Classification de caramels colorants (“Food Chemicals Codex,” 1996). | 32 |
| Tableau 4 : Effets bénéfiques des prébiotiques (Ratsimba, 2000). | 38 |
| Tableau 5 : Énumération des études portant sur la transformation des sucres. | 55 |
| Tableau 6 : Conditions étudiées pour la cinétique de caramélisation. | 64 |
| Tableau 7 : Facteurs de réponse pour le fructose et les DAF. | 67 |
| Tableau 8 : Propriétés de la résine Lewatit S2328. | 69 |
| Tableau 9 : Conditions de référence. | 70 |
| Tableau 10 : Quantification des DAF pour l'essai de référence à 60 min. | 72 |
| Tableau 11 : Proportion de DAF à 60 min classés par leurs cinétiques de dégradation. | 73 |
| Tableau 12 : Équations de réactions considérées pour différents ordres de réaction dans la réaction de caramélisation. | 74 |
| Tableau 13 : Variation de k_a et k_b pour décrire l'évolution des DAF. | 81 |
| Tableau 14 : Variation de k_c pour décrire l'évolution des DAF. | 82 |
| Tableau 15 : Coefficients cinétiques obtenus en fonction de la vitesse d'agitation | 85 |
| Tableau 16 : Coefficients cinétiques en fonction de la proportion de fructose. | 87 |
| Tableau 17 : Coefficients cinétiques en fonction de la température. | 89 |
| Tableau 18 : Coefficients cinétiques en fonction de la proportion de fructose. | 91 |
| Tableau 19 : Viscosité du sirop de fructose (7:1) + X% résine à 90°C. | 93 |
| Tableau 20 : Viscosité (exprimée en mPa.s) des sirops de sucre en fonction des différents pourcentages de matières sèches et de température (Erickson <i>et al.</i> , 1966). | 106 |
| Tableau 21 : Les principales techniques de mesures de masse volumique | 108 |
| Tableau 22 : Équations pour déterminer la masse volumique (kg.m^{-3}) à partir des principaux constituants des aliments. | 110 |
| Tableau 23 : Valeurs de taux de cisaillement en fonction de la vitesse de rotation du viscosimètre et du mobile utilisé (valeurs exprimées en s^{-1}). | 114 |
| Tableau 24 : Comparaison des données expérimentales de la viscosité du glycérol avec les données de la littérature. | 116 |
| Tableau 25 : Viscosité dynamique des sirops de fructose (mPa.s). | 119 |
| Tableau 26 : Influence de la température et du titre massique en fructose sur la viscosité du mélange fructose/eau/résine (proportion de résine dans le mélange 0,18 g/g _{mélange}). | 122 |
| Tableau 27 : Viscosité des mélanges caramel/résine à différentes températures. | 123 |
| Tableau 28 : Viscosité dynamique des différents mélanges étudiés (exprimée en mPa.s). ... | 124 |
| Tableau 29 : Masse volumique des différents fluides étudiés, exprimée en kg.m^{-3} | 126 |
| Tableau 30 : Dimensionnement du système à l'échelle laboratoire et à l'échelle 1:10. | 151 |

| | |
|--|-----|
| Tableau 31 : Dimensions caractéristiques pour les réacteurs sphérique et cylindrique avec un facteur de mise à l'échelle 1:10. | 152 |
| Tableau 32 : Dimensions des mobiles d'agitation proposés pour le réacteur cylindrique. | 152 |
| Tableau 33 : Dimensions de l'agitateur statique en fonction du diamètre nominal. | 157 |
| Tableau 34 : Valeurs de la vitesse d'agitation calculées pour chaque nombre adimensionnel. | 161 |
| Tableau 35 : Vitesse d'agitation et $v_{moyenne}$ pour les critères d'extrapolation et pour chaque type de mobile d'agitation. | 162 |
| Tableau 36 : Comparaison des résultats (exprimés en pourcentage massique par rapport à la masse totale d'échantillon) obtenus pour la mise à l'échelle du procédé. | 170 |
| Tableau 37 : Comparaison des résultats obtenus pour la mise à l'échelle du procédé à différentes vitesses d'agitation en utilisant l'ancre (résultats exprimés en pourcentage massique par rapport à la masse totale d'échantillon)..... | 171 |
| Tableau 38 : Vitesses d'entrée calculées pour avoir une vitesse moyenne radiale égale à 0,209 m.s ⁻¹ pour un agitateur statique de diamètre nominal 1 pouce. | 172 |
| Tableau 39 : Etude paramétrique de l'agitateur statique pour un diamètre nominal de 1 pouce. | 174 |
| Tableau 40 : Etude paramétrique pour le diamètre du réacteur continu. | 174 |

INTRODUCTION GÉNÉRALE

L'accroissement des revenus, le progrès technologique, l'urbanisation et les changements démographiques ont contribué à faire évoluer les modes de vie, notamment les habitudes alimentaires (Cutler *et al.*, 2003; Lakdawalla et Philipson, 2009; Sassi et Hurst, 2008). Ces changements d'habitudes alimentaires, combinés aux effets de la sédentarité, ont multiplié le risque de voir apparaître des maladies métaboliques et nutritionnelles (Ainsworth *et al.*, 1993). Ces maladies non transmissibles liées à la nutrition (MNTN) sont généralement l'obésité, le diabète de type II, certains cancers et les maladies cardiovasculaires (Fulponi, 2010). Les rapports de l'OMS (2013) révèlent des chiffres alarmants pour la prévalence de l'obésité et des maladies non transmissibles. Il est estimé que ces maladies sont à l'origine de 75% de l'ensemble des décès. D'ici à 2030, les MNTN deviendront la cause la plus courante de mortalité. Dans la population âgée de 20 ans ou plus, la prévalence du diabète est estimée à 11%, l'hypertension à 26%, la dyslipidémie (concentration élevée de lipides comme cholestérol, triglycérides, phospholipides ou acides gras libres) à 50%, la surcharge pondérale et l'obésité à 65% et la sédentarité à 77% ("OMS | Maladies non transmissibles," 2013). Les maladies cardiovasculaires sont la première cause de mortalité dans le monde, puisqu'elles représentent plus de 50% des décès. Selon les responsables de la santé publique, la plupart des maladies chroniques pourraient être, en partie, largement évitées avec des régimes alimentaires équilibrés et une plus grande activité physique. Ce besoin d'allier alimentation et santé a mobilisé tous les acteurs, professionnels de santé bien sûr, mais aussi les chercheurs et les acteurs économiques du secteur de l'agroalimentaire.

Actuellement, l'industrie agroalimentaire propose des solutions pour modifier la composition des produits alimentaires afin d'améliorer la qualité du produit en réduisant la quantité de substances indésirables ou en ajoutant des substances bénéfiques pour la santé (Pascal *et al.*, 2005). Ces innovations concernent les nouveaux produits alimentaires différenciés par leurs caractéristiques nutritionnelles telles que les produits allégés (en matière grasse ou en sucre), les produits enrichis (en fibres, oméga 3 ou oméga 6), les produits exempts de certains constituants (sel, sucre, etc.) et les compléments alimentaires. Dans ce cadre, de nombreux néologismes sont apparus tentant de définir et délimiter les produits alimentaires fonctionnels ayant un bénéfice pour la santé : alicaments, nutraceutiques, pharmafoods, compléments alimentaires, produits diététiques, produits améliorant la santé "health-enhancing foods", etc. (Armstrong *et al.*, 2005; Bogue *et al.*, 2005). Ces produits intègrent une composante santé et se distinguent des aliments conventionnels par des propriétés qui les rapprochent des médicaments (Darguère, 2000). Un aliment fonctionnel ou nutraceutique est défini comme

« une substance qui peut être considérée comme un aliment ou une partie d'aliment qui procure des bénéfices médicaux ou des bénéfices sur la santé, incluant la prévention et le traitement de la maladie » (Nutraceutical Advisory Group, NAG). Au Japon, ces aliments sont nommés Foshu (foods for specified health use). Ils sont conçus pour leurs effets spécifiques sur une fonction de l'organisme (fonction tertiaire de l'aliment). Actuellement, le marché des aliments offrant un bénéfice est en pleine évolution.

L'alimentation santé suscite effectivement de plus en plus l'intérêt des consommateurs et des industriels. Selon une étude réalisée en France en 2011, quatre tendances mondiales dans l'industrie alimentaire ont émergé : les produits naturels, les nouvelles expériences sensorielles, les produits allégés ou amincissants et la santé digestive. La santé digestive est la partie de l'industrie alimentaire qui est en plein essor. En effet, les consommateurs sont prêts à payer plus cher pour des produits dont ils perçoivent un réel bénéfice s'ils sont convaincus de leurs caractères préventifs voire curatifs. Dans cette catégorie d'aliments, on peut citer ceux qui contiennent des probiotiques ou des prébiotiques agissant sur le système digestif.

Le marché des boissons a atteint 93 milliards de dollars, enregistrant un taux de 6% de croissance entre 2007 et 2011. Une étude réalisée par le Transparency Market Research montre que le marché des nutraceutiques atteint 142,1 milliards de dollars en 2011 et devrait atteindre 204,8 milliards de dollars en 2017. La croissance du marché augmente en raison de fusions et d'acquisitions plus nombreuses et du lancement de nouveaux produits.

Une des études réalisées en 2010 par Suárez-Pereira *et al.* a mis en évidence la possibilité de produire des caramels riches en dihydrates de fructose (DAF) reconnus comme étant des prébiotiques dont les effets bénéfiques ont été démontrés. Le caramel est le produit issu du traitement thermique du sucre sous certaines conditions. On distingue deux sortes de caramel : l'aromatique et le colorant, classés respectivement comme ingrédient ou additif alimentaire ("Norme Standard Afnor NF V00-100," 1988). L'industrie des colorants constitue un secteur capital de la chimie moderne. Depuis quelques décennies, l'industrie agroalimentaire mondiale utilise des quantités de plus en plus importantes de colorants naturels ou artificiels (en France, de 100 à 150 tonnes par an) surtout dans les conserves, les confiseries, les boissons, mais aussi dans la charcuterie, les matières grasses (huile, beurre, fromage), etc. Plus spécifiquement, le marché des additifs alimentaires a connu une forte croissance. Des données récentes indiquent que le marché mondial des colorants alimentaires est estimé à environ 20 milliards de dollars et que le taux de croissance annuelle est d'environ 10% (OCDE et FAO, 2014). Les marchés nord-américain (5 milliards de \$), européen (7 milliards

de \$) et japonais (2 milliards de \$) sont les plus importants. Compte tenu de la croissance de ce marché et de la recherche qui est portée vers l'utilisation d'additifs plus naturels, le caramel enrichi en DAF peut être une matrice importante dans l'industrie alimentaire.

Une étude précédente, reposant sur la méthode brevetée par Castillo *et al.* (2010), a été réalisée au laboratoire par Idri *et al.* (2013) pour déterminer des conditions optimales permettant de favoriser la production de DAF dans un réacteur discontinu de 1 L. Dans ces travaux, une campagne d'essais a été menée pour mesurer les effets de la nature du chauffage en proposant un chauffage par micro-ondes dans un réacteur discontinu. Une autre campagne a été menée sur la caramélisation dans une colonne semi-continue comportant un lit fixe de résine. Ce travail a révélé un certain nombre de difficultés techniques. Celles-ci sont notamment dues au comportement rhéologique d'un mélange très visqueux composé d'un sirop de fructose et d'une résine solide. Par ailleurs, l'évolution de la viscosité du milieu au cours de la réaction ne permet pas de maintenir une bonne qualité de mélange ; ce qui entraîne des problèmes de transfert et de réactivité chimique et par conséquent des rendements faibles.

L'objectif de la recherche du laboratoire est de caractériser le système à l'échelle laboratoire et de concevoir un modèle pour extrapoler le procédé de caramélisation afin de prédire les performances à une plus grande échelle. La caractérisation des phénomènes chimiques et rhéologiques est nécessaire à la résolution des équations des modèles CFD.

Dans ce contexte, cette thèse s'est attachée à étudier la cinétique de réaction de caramélisation et les propriétés rhéologiques des différents mélanges : fructose/eau, fructose/eau/résine et caramel/résine. Enfin, pour extrapoler le procédé de caramélisation, un premier modèle, basé sur le comportement hydrodynamique du dispositif expérimental utilisé au laboratoire, a été développé sur deux réacteurs différents. Il décrit le mouvement du fluide à l'intérieur d'une cuve agité et d'un mélangeur statique.

Dans un mélange solide-liquide (sirop de fructose-résine), l'agitation est un facteur clé pour la mise en suspension des particules. Dans ce cadre, le principal objectif est de concevoir un système à grande échelle qui permettra d'atteindre les mêmes résultats que ceux obtenus au niveau laboratoire et de proposer différents modes d'extrapolation. Une première approche est d'évaluer les différents régimes d'écoulement (débit axial, radial, transversal) permettant d'obtenir un bon mélange et de choisir un mobile d'agitation adéquate pour un procédé discontinu (Cognart *et al.*, 2002). Une seconde approche est la conception d'un mélangeur statique ; réacteur continu adapté aux mélanges solides-liquides. Thakur *et al.*, (2003) mentionnent que l'utilisation de ce dispositif dans les procédés industriels permet une bonne

qualité de mélange et un transfert de chaleur efficace. Ces propositions demandent une étude approfondie de la cinétique de réaction et du comportement physique du système pour passer d'une échelle laboratoire à une échelle pilote ou industrielle.

Le document qui va être présenté est divisé en quatre chapitres ; le premier est consacré à des aspects théoriques et à la composition du caramel. Le deuxième chapitre est dédié à la détermination d'un mécanisme réactionnel et aux calculs des paramètres cinétiques mis en jeu lors de la consommation du fructose et de la formation des DAF. Le troisième chapitre présente les propriétés rhéologiques et physiques du milieu réactionnel. Les paramètres issus des chapitres 2 et 3 sont nécessaires pour une caractérisation complète du dispositif expérimental utilisé au laboratoire. Le quatrième et dernier chapitre présente la méthodologie qui mène à la proposition de deux réacteurs extrapolés pour la partie hydrodynamique (profils d'agitation) : l'un en discontinu et l'autre en continu. Pour mener à bien la modélisation, la mécanique des fluides numériques (CFD) a été utilisée.

CHAPITRE 1

LE CARMEL : GENERALITES, COMPOSITION ET PROCEDES D'OBTENTION

1. INTRODUCTION

Les Produits Alimentaires Intermédiaires (PAI), également connus sous le nom de produits intermédiaires agro-industriels jouent un rôle essentiel dans le développement de nouveaux aliments. Ils fournissent de nouvelles fonctionnalités ou caractéristiques au produit final. En général, les PAI n'occupent qu'une petite partie du poids ou du coût du produit final mais influencent grandement sa qualité et son succès commercial. Par définition, les PAI sont des aliments à haute valeur ajoutée et respectueux de la législation en vigueur.

L'industrie alimentaire cherche des solutions innovantes pour améliorer la qualité des produits, soit en réduisant la quantité de substances indésirables, soit en leur ajoutant des substances bénéfiques pour la santé (Pascal *et al.*, 2005). Les alicaments retiennent une attention particulière dans le développement de nouveaux produits alimentaires intermédiaires au cours des dernières décennies (Bitzios *et al.*, 2011). A titre d'exemples, nous pouvons citer les margarines enrichies en esters de stérols végétaux pouvant diminuer le taux de lipoprotéines de densité légère ou le taux de cholestérol, les boissons gazeuses anti-oxydantes et riches en vitamines, et quelques produits contenant une certaine quantité de probiotiques et prébiotiques comme le yaourt, le lait, les céréales et récemment certains types de caramel (Agence générale de renseignements agricoles et alimentaires, 1992).

En 1836, G. Von Elbe définit le caramel comme étant un mélange de composés incolores dérivant du saccharose initial et de substances humides à caractère colloïdal (Lassalle-Saint-Jean, 1968). En 1838, Eugène Péligot, chimiste français, étudie le caractère acide du caramel (Lassalle-Saint-Jean, 1968). En 1858, A. Gélis fractionne le caramel en trois composants non identifiés, en fonction de leur différence de solubilité dans un mélange alcool-eau, qui sont : caramélane, caraméline et caramélène (Lassalle-Saint-Jean, 1968). Enfin, Thomas Graham (1862) confirme la nature polymérique du caramel par des essais avec une membrane de dialyse. Il prouve que les grosses molécules dans le caramel sont responsables du caractère colorant du caramel. Actuellement, les molécules composant le caramel sont réparties en deux fractions : la fraction volatile et la fraction non volatile (Lassalle-Saint-Jean, 1968). Les caramels, qui résultent du traitement thermique des sucres, sont un exemple de produits alimentaires intermédiaires utilisés par les industriels pour aromatiser ou colorer des denrées alimentaires selon le degré de caramélisation et l'emploi ou non de promoteurs de caramélisation ; il est possible d'utiliser le caramel comme ingrédient ou comme additif.

Ce chapitre s'attache à décrire le processus de caramélisation et la qualité des caramels obtenus. Industriellement, plusieurs modes de production ont été mis en œuvre, car les difficultés à fabriquer ce type de produit obligent les industriels à innover pour les concevoir. Enfin, certains caramels présentent des qualités prébiotiques, qualités qui seront décrites ultérieurement.

2. LA CAMELISATION ET LES CAMELS

La réaction de Maillard et la réaction de caramélisation jouent un rôle important dans la formation de substances aromatiques (Baños *et al.*, 2005; Martins *et al.*, 2000). Il s'agit de deux réactions impliquées dans les processus thermiques de transformation des aliments qui aboutissent à des arômes et à des mélanoidines (pigments bruns à l'origine aussi bien de la couleur brune de la croûte de pain que celle du caramel) (Sumaya-Martinez *et al.*, 2005). La réaction de Maillard a généralement lieu lorsque les sucres, les aldéhydes ou les cétones réagissent avec des composés contenant des atomes d'azote (tels que les amines et les protéines), pour former ces pigments bruns. Lors de la réaction de caramélisation, le traitement thermique du sucre (le glucose, le fructose, le saccharose, l'inuline...) est réalisé en l'absence de composés contenant des atomes d'azote. On peut donc considérer la caramélisation comme un type particulier de réaction de Maillard n'impliquant pas les acides aminés.

De nombreuses denrées alimentaires subissent des changements de coloration avec le temps. Ces changements de coloration sont un phénomène de brunissement qui se produit au cours du vieillissement d'aliments frais ou lors de procédés de fabrication ou de conservation (Dergal, 2006) : c'est le processus de caramélisation. Ce dernier existe sous deux formes :

- le brunissement enzymatique : processus catalysé par la présence d'enzymes naturellement présentes dans les aliments. Il consiste en la transformation enzymatique de composés phénoliques en polymères colorés bruns ou noirs. Il se produit lors du traitement mécanique des fruits et légumes ainsi que de certains crustacés. Ce phénomène se manifeste souvent après avoir découpé le fruit. Il est notamment observé dans le cas de la pomme.

- le *brunissement non-enzymatique* : il se produit après traitement thermique de certains aliments tels que les grains de café après toraillage, les viandes grillées, la croûte de pain, le sucre, etc.

Cette réaction n'est pas toujours désirée dans l'industrie agroalimentaire. C'est le cas des industries laitières et du secteur amidonnier qui cherchent à éviter ces réactions après un traitement thermique (stérilisation, séchage, etc.), étant donné que la couleur blanche est un signe de qualité.

Dans d'autres cas, au contraire, le brunissement est recherché afin de satisfaire les propriétés organoleptiques d'un produit, par exemple favoriser l'arôme et la couleur dans l'élaboration du pain. Dans ce cas, la couleur est généralement associée au brunissement non enzymatique. La caramélisation et la réaction de Maillard sont des réactions de brunissement non-enzymatique. De façon schématique, les composés formés pendant ces réactions sont montrés dans la figure 1.

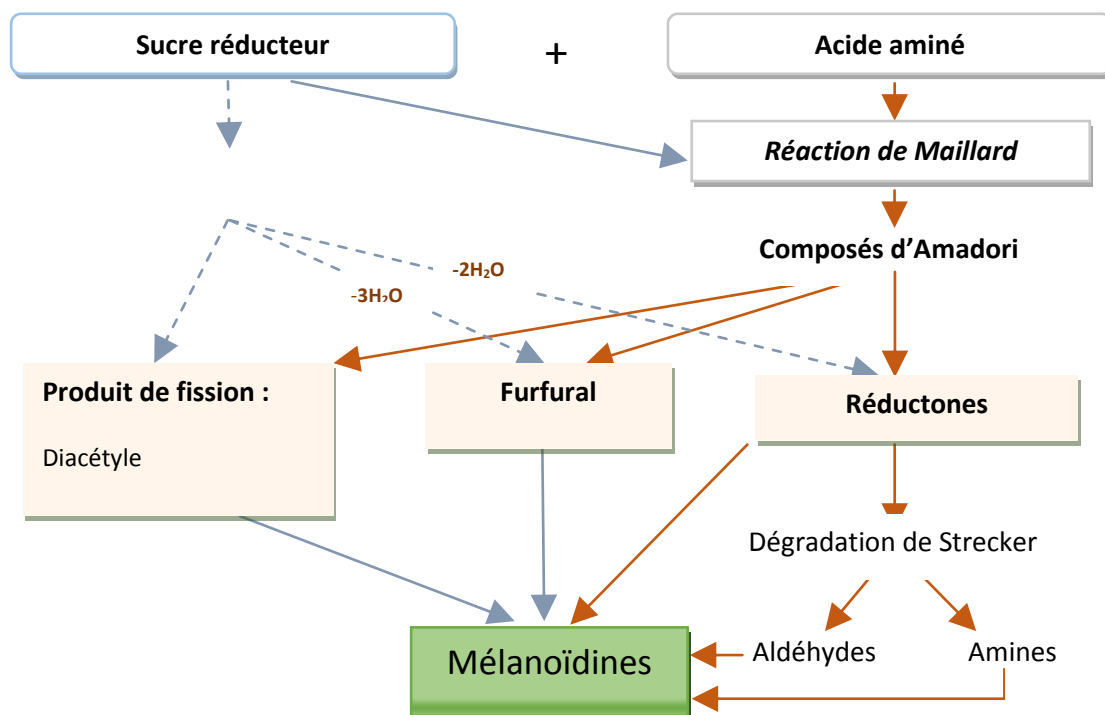


Figure 1 : Réactions de brunissement non-enzymatique (Moll, 1993).

2.1 La caramélisation

Les domaines de recherche sur la caramélisation sont vastes et s'appliquent aussi bien à la nutrition qu'à la santé ("OMS | Maladies non transmissibles," 2013 ; Thompson-Chagoyán *et al.*, 2005). Ces études portent sur les implications industrielles, sur la stabilité du produit final (Bouzas, 1999 ; Montilla *et al.*, 2006) ou sur les technologies mises en œuvre (Tomotani et Vitolo, 2007). De manière générale, le caramel désigne une confiserie ou un bonbon. Les pâtisseries utilisent largement le caramel sous forme liquide pour napper les desserts et les pâtisseries. Néanmoins, le caramel est également considéré comme un produit industriel. Il est amplement utilisé dans l'industrie agroalimentaire pour apporter une coloration et/ou une saveur, dans le but d'améliorer la perception visuelle et/ou sensorielle.

La caramélisation est une réaction importante, dans le domaine alimentaire, qui se produit généralement lorsque les sucres sont chauffés à des températures avoisinant les 150°C. Cette réaction met en jeu une fonction carbonylée et une fonction amine libre du milieu réactionnel (Davies et Labuza, 1997; Minifie, 1989). Le procédé de caramélisation a été décrit de la façon suivante :

- dans un premier temps, la dégradation des sucres entraîne la formation d'aldéhydes et de composés décarbonylés. Il y a alors apparition de composés non colorés ou jaunes absorbant fortement dans l'ultraviolet (Greenshields, 1973).
- dans un deuxième temps, des réactions de condensation et de polymérisation se produisent aboutissant à la formation de composés fortement colorés et de masses molaires élevées (Greenshields, 1973).

De manière très synthétique, la réaction de caramélisation peut s'écrire sous la forme simplifiée présentée dans la figure 2 :

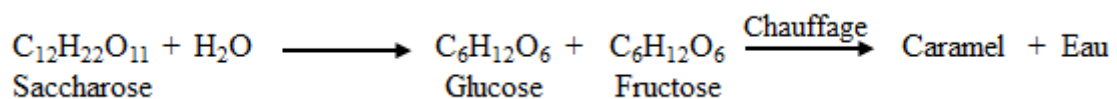


Figure 2 : Réaction de caramélisation.

2.2 Les caramels

Lors de la caramélisation des sucres, des changements de saveur accompagnent un changement de couleur. Les saveurs acides et amères vont progressivement prédominer sur le sucré.

2.2.1 Classification des caramels

Les produits issus de la caramélisation sont classés en fonction des conditions de synthèse. On retrouve des caramels aromatiques et des caramels colorants. Ces derniers sont généralement utilisés comme additifs commerciaux (“Norme Standard Afnor NF V00-100,” 1988).

Le caramel aromatique est défini comme un « liquide ou solide de couleur brun pâle à brun foncé, soluble dans l’eau, obtenu par l’action contrôlée de la chaleur sur des sucres alimentaires et dont la destination principale est l’aromatisation des denrées alimentaires » (“Norme Standard Afnor NF V00-100,” 1988). De faibles quantités d’acides organiques peuvent être ajoutées au cours de la fabrication pour promouvoir l’hydrolyse des sucres. L’acidité naturelle du caramel peut éventuellement être neutralisée après caramélisation (Moretton, 2009). La présentation et la dénomination du caramel pourront se référer à la matière première d’origine si elle constitue la seule substance glucidique mise en jeu, par exemple : sirop de glucose, sirop de maïs, sirop d’amidon, etc.

Le caramel colorant est défini comme un « liquide ou solide, de couleur brun plus ou moins foncé, soluble dans l’eau, obtenu par action contrôlée de la chaleur sur des sucres alimentaires, en présence ou non de composés chimiques promoteurs de caramélisation et dont la destination principale est la coloration des denrées alimentaires» (Norme Afnor, 1988). Il existe quatre types de caramels colorants (E150a, E150b, E150c et E150d ou, respectivement, classe I, II, III et IV). Les classes sont établies en fonction des promoteurs chimiques utilisés, qui déterminent la charge colloïdale du caramel, et donc leur stabilité dans les différents aliments ou boissons à colorer (dossier Cedus). Le caramel colorant, en tant qu’additif alimentaire, doit répondre à certains critères cités dans le tableau 1 et définis dans la directive européenne 95/45/CE (1995). Il est soumis à une régulation par la commission européenne (Chappel et Howell, 1992). Il est valorisé en tant qu’additif alimentaire en assurant une coloration et une odeur agréable aux aliments. C’est pourquoi, ce type de caramel est largement utilisé dans l’industrie des boissons pour donner de la couleur. Aux États-Unis, plus de 80% des caramels sont utilisés pour la fabrication de boissons colorées, telles que les colas et les bières, afin, par exemple, d’empêcher la formation des particules en

suspension dans les boissons et d'améliorer la conservation (Chappel et Howell, 1992; Pinte, 2008).

Tableau 1 : Directive 95/45/CE de la Commission européenne 1995.

| | |
|---|---------------------------------|
| Matière colorante retenue sur DEAE-cellulose | moins de 50% |
| Matière colorante retenue sur phosphorylcellulose | moins de 50% |
| Intensité de la coloration | 0,01 - 0,12 |
| Azote total | moins de 0,1% |
| Soufre total | moins de 0,2% |
| Arsenic | moins de 1 mg.kg ⁻¹ |
| Plomb | moins de 2 mg.kg ⁻¹ |
| Mercure | moins de 1 mg.kg ⁻¹ |
| Cadmium | moins de 1 mg.kg ⁻¹ |
| Métaux lourds (exprimés en équivalent plomb) | moins de 25 mg.kg ⁻¹ |

La fabrication de caramels, à des fins commerciales, implique l'amélioration des procédés technologiques ainsi que le contrôle strict des conditions opérationnelles et de la sélectivité des ingrédients. Ces exigences sont la conséquence de la qualité du produit final et du contrôle recherché pour le procédé. Les caramels sont utilisés dans de nombreux produits allant de la pharmacie à l'alimentation humaine et animale. Ces diverses applications sont citées dans le tableau 2 ("Food Chemicals Codex," 1996 ; Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives et al., 2011 ; Sengar and Sharma, 2014). Selon leur classe, les caramels sont plus ou moins stables dans différents milieux. Ainsi, le caramel de classe II est stable dans l'alcool et l'acide, tandis que le caramel de classe IV est stable dans les tanins et l'acide. Ces deux types de caramel ont une nuance de couleur bien définie respectivement jaune orangé et brun-gris.

Tableau 2 : Les différentes classes de caramel colorant (dossier CEDUS).

| | Classe I (E 150a) | Classe II (E 150b) | Classe III (E150c) | Classe IV (E 150d) |
|---------------------------------|--|--|-------------------------------|--------------------------------------|
| Composés sulfites | Non | Oui | Non | Oui |
| Composés ammoniacaux | Non | Non | Oui | Oui |
| Promoteurs de caramélisation | Soude | Sulfite de soude | Ammoniaque | Sulfite d'ammonium |
| Charge colloïdale | Peu marquée | Négative | Positive | Négative |
| Stabilité dans : | | | | |
| l'alcool | + | + | - | - |
| les tanins | - | + | - | + |
| l'acide | - | - | + | + |
| Nuance de couleur | - | Jaune orangé | - | Brun-gris |
| Exemples d'utilisation | Eaux de vie Extraits de café Produits pharmaceutiques Sauces | Apéritifs à base de vin Eaux de vie Potages et bouillons Biscuits | Bières Vinaigres Sauces | Boissons Aliments pour animaux |

2.2.2 Qualité des caramels

Plusieurs paramètres physicochimiques sont définis pour caractériser les caramels colorants. Les plus importants sont la masse volumique, le pH, la couleur ou la viscosité ("CFR - Code of Federal Regulations Title 21," 2016) :

- *la couleur* : l'intensité de la couleur dans le caramel est définie par sa puissance tinctoriale, la tonalité de la couleur est également importante. Elle est définie par l'indice de teinte qui caractérise la couleur foncée dans le caramel.
- *la masse volumique* : la masse volumique du caramel colorant liquide varie de 1,25 à 1,38 g.ml⁻¹. Pour une teneur en matière sèche d'environ 50-70%.
- *le pH* : le pH dans le caramel colorant est important pour certaines applications où il peut influencer sur la compatibilité et les fonctionnalités des autres composants de l'aliment fini, car il peut avoir une influence sur le pH du produit final. La plupart des caramels colorants ont un pH de 2 à 5. En général, un caramel qui a été neutralisé avant séchage par atomisation peut avoir un pH d'environ 8. Cependant, pour assurer une bonne stabilité microbiologique, le pH devra être égal à 5.

D'autres paramètres sont également régulièrement vérifiés comme le taux de cendres sulfatées, le taux d'azote ou de soufre. Le tableau 3 montre les paramètres analytiques dans la classification des caramels colorants ("Food Chemicals Codex," 1996; Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives et al., 2011).

Tableau 3 : Classification de caramels colorants ("Food Chemicals Codex," 1996).

| Paramètre | Classe I | Classe II | Classe III | Classe IV |
|--------------------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Intensité de la couleur (absorbance) | 0,01 – 0,12 | 0,06 – 0,10 | 0,08 – 0,36 | 0,10 – 0,60 |
| Azote total [%] | < 0,1 | < 0,2 | 1,3 – 6,8 | 0,5 – 7,5 |
| Soufre total [%] | < 0,3 | 1,0 – 3,5 | < 0,3 | 1,4 – 10,0 |

2.2.3 Composition des caramels

La caramélisation est une réaction simple qui consiste à traiter thermiquement les saccharides au-dessus de leur point de fusion par des procédés sous vide, sous pression ou à pression atmosphérique. La composition du produit final est relativement complexe et varie en fonction des réactifs de départ et des conditions d'obtention. Cependant, toutes les études ont démontré que ces caramels sont constitués de deux fractions bien distinctes appelées « fraction volatile » et « fraction non volatile ».

2.2.3.1 La fraction volatile

Bien qu'elle soit minoritaire (5 à 10% en poids du caramel), cette composante du caramel a fait l'objet de nombreuses études. La quantification de cette fraction (Cottier *et al.*, 1989; Fadel et Farouk, 2002; Pons Jaouen, 1993), les mécanismes et la cinétique de réaction (Asghari et Yoshida, 2007; Tang et Yu, 2014) sont largement décrits. Ces études sont, la plupart du temps, basées sur l'analyse des condensats du produit (Kroh, 1994).

Différentes méthodes d'extraction sont appliquées afin d'identifier les molécules présentes dans cette fraction :

- extraction par solvants : des solvants organiques tels que le dichlorométhane, l'acétate d'éthyle (Cottier *et al.*, 1989) ou l'éther éthylique (Pons-Jaouen, 1993) sont utilisés. Les extraits sont analysés par chromatographie liquide haute performance ou chromatographie gazeuse et comparés à des standards purs.
- micro extraction en phase solide : méthode d'extraction sans solvant qui permet de pré-concentrer des composés, le plus souvent à l'état de traces, dans des matrices

complexes alimentaires, environnementales ou biologiques. Les extraits sont analysés par chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (Fadel *et al.*, 2006).

La fraction volatile est composée d'un grand nombre de molécules de faibles masses dont les plus présentes sont le 5-hydroxyméthyl-furaldéhyde (HMF), l'alcool furfurylique et l'ester méthylique de l'acide 2-furancarboxylique (Pons Jaouen, 1993; Tomasik *et al.*, 1989). Leurs structures sont représentées dans la figure 3. Le constituant principal de cette fraction est le HMF dont les proportions peuvent atteindre 75 et 90% respectivement pour les condensats de caramel de D-glucose et de saccharose (Cottier *et al.*, 1989).

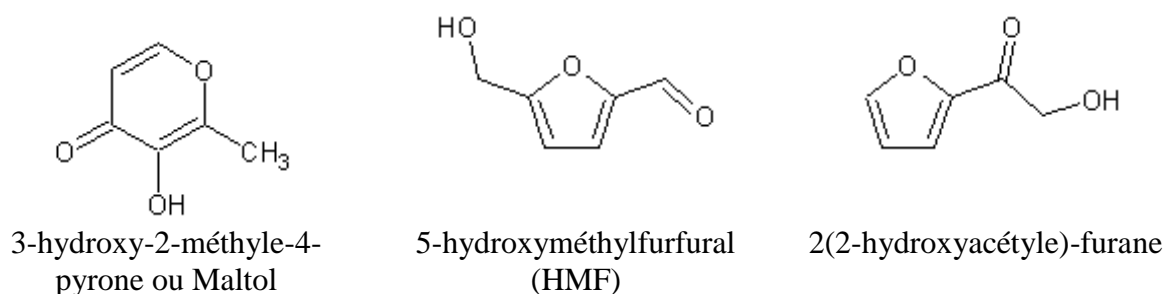


Figure 3 : Composés présents dans la fraction volatile (<http://vamtp.e-monsite.com/>).

Récemment, environ vingt molécules appartenant à différentes familles ont été caractérisées dans cette fraction (alcools, acides, cétoacides aliphatiques, composés aromatiques, hétérocycles furaniques ou pyraniques) (Pons-Jaouen, 1993 ; dossier CEDUS).

2.2.3.2 La fraction non volatile

La fraction non-volatile compose la majeure partie du caramel (90 à 95%). Contrairement à la fraction précédente, cette composante est restée longtemps méconnue. Cependant, grâce aux méthodes d'analyse structurale telles que la RMN et la spectrométrie de masse, la nature des composants non volatils est maintenant pour l'essentiel élucidée.

Defaye et Fernández (1994) entreprennent l'étude d'un caramel commercial issu du traitement thermique du saccharose à 160°C en présence de 0,1% d'acide acétique. Ils mettent en évidence la présence de 18% en masse de cinq isomères différents de DAF (Ratsimba *et al.*, 1999). Ces derniers appartiennent à une des deux familles glucidiques appelée « les homo-oligosaccharides ». Ce sont des enchaînements de 2 à 20 molécules d'un même monosaccharide. Tandis que les hétéro-oligosaccharides sont formés par différents monosaccharides, par exemple le glucose et le fructose. Ces molécules sont également

décrites comme étant de bons rétenteurs de maltol (composé organique, à l'odeur agréable de sucre cuit) et possédant un pouvoir édulcorant (ingrédients destinés à changer le goût d'un aliment).

Enfin, pour leurs effets bénéfiques pour la santé, de nombreuses études sont menées sur les dianhydrides de fructose (Manley-Harris, 1993, Richards, 1999, 1994; Schüth et al., 2013). Suárez-Pereira *et al.* (2010) proposent une synthèse de caramels riches en molécules prébiotiques à l'échelle laboratoire. Ces études sont l'œuvre d'un brevet (Castillo et al., 2010). Dans la suite de ce chapitre, nous ferons le point sur les prébiotiques de façon plus spécifique. Puis nous développerons l'exemple des caramels riches en dianhydrides de fructose, présentant des propriétés prébiotiques, en abordant leurs compositions et leurs modes de production.

3. LES PROCÉDES DE PRODUCTION DU CAMEL

En général, le caramel est fabriqué chez soi en chauffant dans une casserole, du sucre, de l'eau et éventuellement du vinaigre (acide acétique) ou du jus de citron (acide citrique) pour promouvoir l'hydrolyse du sucre. La fabrication industrielle nécessite les mêmes ingrédients mais utilise une gamme de sucres différents et des promoteurs de caramélisation plus puissants. Les procédés de cuisson se sont améliorés au fil du temps pour augmenter la productivité et la maîtrise de la fabrication avec l'apparition de processus totalement automatisés.

3.1 Les procédés de caramélisation « classiques »

La cuisson est l'un des procédés les plus importants dans l'industrie de la caramélisation et repose sur différents procédés thermiques traditionnels ou modernes (Richards, 1996).

3.1.1 Procédés discontinus

Les modes de transfert de ces procédés thermiques traditionnels sont généralement la conduction et la convection. Le sucre est versé dans le cuiseur chauffé « à feu nu » entre 50 et 70°C avant l'ajout des promoteurs de caramélisation. Le cuiseur est alors porté à la température de réaction. Pour favoriser la production des caramels aromatiques, la

température de cuisson doit atteindre 160°C et pour favoriser celle des caramels colorants, la température doit atteindre 180°C.

En fonction du type de caramel souhaité, les conditions du procédé peuvent être adaptées pour des plages de température et de temps différentes. En faisant varier ces paramètres, une gamme très large de produits peut être préparée : des caramels blonds très sucrés, apportant une note mielleuse, aux caramels beaucoup plus foncés, apportant une forte amertume.

Les procédés industriels de production existant dans l'industrie de fabrication du caramel se déclinent en trois catégories classées en fonction du type de transfert impliqué dans les fours :

- *le four à fuel* : le cuiseur est encastré dans un four en brique dans lequel sont fixés deux brûleurs à fuel. Il est utilisé dans la fabrication des caramels aromatiques et colorants de classe I et II (Moretton, 2009).
- *le four autoclave* : le cuiseur est muni d'une double paroi. La cuisson se fait sous pression, en utilisant la vapeur d'eau comme fluide caloporteur. L'action de la température et de la pression (jusqu'à 5 bars) permettent la fabrication des caramels les plus foncés, c'est-à-dire les caramels colorants de classe III et IV (Moretton, 2009).
- *le four à chaleur tournante* : le but est d'accélérer le transfert de chaleur et la vaporisation de l'eau en surface (Moretton, 2009).

3.1.2 Procédés continus

De nouvelles technologies sont actuellement utilisées dans les industries alimentaires pour la cuisson et la préparation de ces nouvelles générations d'aliments. Ce sont essentiellement des procédés de fabrication continus. Des brevets décrivent des procédés de fabrication continus basés sur le principe de mettre en circulation un sirop de sucre à l'intérieur d'un tube dans lequel sont aménagées une zone de chauffage et une zone d'extraction de vapeur/refroidissement du caramel (Général Sucrière, 1971, 1970 ; Jacquot *et al.*, 2011).

Le degré de caramélisation dépend de la maîtrise du couple temps - température durant le procédé (phases de chauffe, de réaction et de refroidissement). La variation de ces paramètres permet de produire une large gamme de produits dans chacune des classes de caramels : des caramels blonds très sucrés (peu cuits) aux caramels foncés apportant une forte amertume (très cuits) (Moretton, 2009).

3.2 Les nouveaux procédés

3.2.1 Cuisson-extrusion

La cuisson-extrusion est un procédé continu faisant essentiellement intervenir trois opérations unitaires : le mélange, la cuisson et l'extrusion. Elle consiste à soumettre les matières premières et à les façonner par passage forcé au travers d'obstacles imposant un taux de cisaillement (Roustel, 2000).

Un brevet, déposé par Ohira *et al.* (1979), décrit un procédé de préparation d'un caramel liquide à partir d'une solution de sucre (80%) par cuisson-extrusion. Par cette méthode, Schüth *et al.* (2013) obtiennent des caramels issus d'une solution de mono/disaccharides dont la teneur en DAF et en oligosaccharides est d'environ 60%.

Les avantages de cette méthode sont la combinaison de différents facteurs : cisaillement, effet mécanique, auto-échauffement, effet de température et compaction de matière par effet de la pression ; les phénomènes de transferts sont ainsi favorisés.

3.2.2 Induction

L'induction est utilisée pour la fabrication de produits qui demandent à être brunis ; ce qui est le cas pour la fabrication des caramels aromatiques (Société Nigay, n.d.). Le cuiseur est chauffé par effet Joule grâce à des inducteurs (enroulement de fils de cuivre de forte section) placés autour du cuiseur. Ce procédé garantit une maîtrise parfaite de la montée et du maintien de la température avec une incertitude maximale de $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$ (EDF, 1993). Ce point est essentiel pour la maîtrise de la cinétique de réaction.

Une autre alternative est l'induction électromagnétique qui permet de chauffer un matériau sans contact direct avec une source d'énergie électrique. Le principe est de plonger le corps à chauffer dans un champ électromagnétique variable dans le temps et de dissiper sous forme de chaleur l'énergie entrant dans le corps.

3.2.3 Micro-ondes

L'utilisation du chauffage par micro-ondes dans les synthèses chimiques n'a commencé qu'à la fin des années 80 avec le travail des pionniers Gedye *et al.* (1986) et Giguere *et al.* (1986). Ce procédé améliore la sélectivité et les taux de conversion avec un temps de réaction généralement beaucoup plus court. L'énergie micro-ondes est connue pour avoir un effet significatif sur de nombreux procédés en industrie agroalimentaire. Cette technique est rapide,

de l'ordre de quelques secondes à quelques minutes, avec une reproductibilité élevée. Dans l'industrie agroalimentaire, elle est utilisée comme procédé de cuisson (Perino et Chemat, 2015). L'utilisation des ondes électromagnétiques présente des avantages certains par rapport à d'autres technologies : une montée rapide en température et une répartition uniforme de la chaleur dans la masse sans effets de paroi et un meilleur rendement des produits sans sous-produits de la réaction.

En 2012, Idri *et al.* ont développé une méthode pour produire des caramels prébiotiques à partir de micro-ondes comme moyen de cuisson. Les caramels sont riches en DAF avec un rendement de 50% en 20 minutes de réaction ; soit un temps de réaction divisé par six pour un rendement du même ordre que pour les techniques classiques généralement utilisées (Idri *et al.*, 2010).

4. LES PREBIOTIQUES

Le terme de prébiotiques a été utilisé pour la première fois par Gibson et Roberfroid (1995). Les prébiotiques sont des ingrédients alimentaires non-digestibles qui influencent l'hôte favorablement en stimulant sélectivement la croissance et/ou l'activité d'une bactérie spécifique ou d'un nombre restreint d'espèces bactériennes du côlon (Sherman *et al.*, 2009). Ils échappent à la digestion dans l'intestin grêle, arrivent ainsi inchangés dans le côlon et servent de substrat à la flore bactérienne du côlon (Braegger *et al.*, 2011).

4.1 Intérêt et propriétés des prébiotiques

Les prébiotiques sont des substances stimulant spécifiquement la croissance et l'activité de bactéries coliques commensales. La flore commensale est définie comme un ensemble de microbes qui vivent sur ou dans un organisme sans lui porter préjudice. L'augmentation de ces bactéries, grâce aux prébiotiques, empêche la prolifération des micro-organismes pathogènes et favorise la stimulation du côlon ainsi que la prévention du cancer du côlon (Rastall et Maitin, 2002).

Les prébiotiques sont généralement des chaînes courtes (oligosaccharides) constituées approximativement de deux à vingt unités de monosaccharides. Certains prébiotiques peuvent se retrouver naturellement dans les fruits et les légumes et peuvent en être extraits. D'autres

sont produits commercialement par l'hydrolyse des polysaccharides ou synthétisés en soumettant des disaccharides à l'action d'enzymes comme les lactases. Le lait maternel contient de grandes quantités d'oligosaccharides (environ 5 à 8 g.L⁻¹) avec un effet partiellement prébiotique. Il s'agit d'oligosaccharides contenant des galacto-oligo-saccharides (GOS) (Kunz *et al.*, 2000). Ces oligo-saccharides humains naturels du lait maternel ont un effet bifidogène prouvé et sont clairement associés, chez le nourrisson allaité, à une protection contre les diarrhées (Morrow *et al.*, 2004).

Ces dernières années, les prébiotiques ont pris un essor important en raison des effets bénéfiques qu'ils apportent. Par exemple, des études récentes montrent que l'administration des prébiotiques peut constituer un co-traitement idéal pour les maladies inflammatoires de l'intestin. Les prébiotiques peuvent offrir une nouvelle option thérapeutique pour le traitement de ces pathologies. Cependant, une meilleure compréhension des mécanismes à l'origine de leur action sur la microflore gastro-intestinale est nécessaire afin de déterminer quels probiotiques, prébiotiques ou laquelle de leurs combinaisons est la plus bénéfique (Geier *et al.*, 2007). Des études cliniques ont démontré que la consommation d'aliments contenant des prébiotiques est associée à des effets positifs sur la santé qui peuvent être résumés dans le tableau 4.

Tableau 4 : Effets bénéfiques des prébiotiques (Ratsimba, 2000).

| Effet | Conséquence |
|---|---|
| - Effet de barrière contre les germes pathogènes. | - Réduction du risque d'infections digestives |
| - Acidification de l'estomac et du côlon | - Régulation du transit intestinal |
| - Stimulation du système immunitaire local | - Régénération de la flore intestinale |
| - Résistance à la dégradation enzymatique et fermentation intestinale | - Réduction du risque de cancer colique |
| - Stimulation de l'absorption minérale | - Augmentation de la biodisponibilité aux minéraux - Réduction du risque d'ostéoporose |
| - Production d'acides gras volatils (éthanoïque, propanoïque, butanoïque, etc). | - Réduction du risque de maladies cardio-vasculaires - Effet hypocholestérolémiant |
| - Excrétion du cholestérol | |

Les principaux prébiotiques identifiés sont issus du fructose, de l'inuline et de l'oligo-fructose, mais aussi du glucose. Ils sont connus pour leurs propriétés telles que l'augmentation de l'acidité gastrique, leur résistance à l'hydrolyse enzymatique et leur fermentation par la microflore gastro-intestinale qui permet de stimuler la croissance et l'activité des microorganismes bénéfiques. Une propriété importante des prébiotiques est leur résistance à être dégradés dans l'intestin, permettant une fermentation de manière sélective par certains micro-organismes intestinaux. Ces propriétés sont typiques des DAF.

4.2 Les dianhydrides de fructose

Les dianhydrides de fructose (DAF) sont des stéréo-isomères spiro-disaccharidiques formés par activation thermique ou protonique des sucres. Ils résultent de la dimérisation du D-fructose avec la perte de deux molécules d'eau et la formation de deux liaisons glycosidiques (Gattuso *et al.*, 1998). La proportion des DAF formés dépend de la nature du sucre et du procédé utilisé (Montilla *et al.*, 2006). Les dianhydrides de fructose se forment le plus souvent selon deux processus distincts d'activation : protonique ou thermique.

- l'activation protonique utilise un acide concentré (de 0°C à température ambiante),
- l'activation thermique se produit à des températures supérieures à 180°C. Elle peut être favorisée avec l'utilisation d'acides (acide acétique, acide citrique, etc).

D'après la littérature, treize isomères ont été identifiés dans un caramel de fructose. Le quatorzième est issu de l'association d'une molécule de fructose et d'une molécule de glucose (Defaye and Garcia Fernandez, 1995; Manley-Harris and Richards, 1996). Actuellement, les quatorze isomères des dianhydrides de fructose (figure 4) ont été identifiés par chromatographie gazeuse couplée à la spectroscopie de masse dans un caramel commercial de saccharose à partir de leurs dérivés éthers per-*O*-trimethylsilylés (Ratsimba *et al.*, 1999).

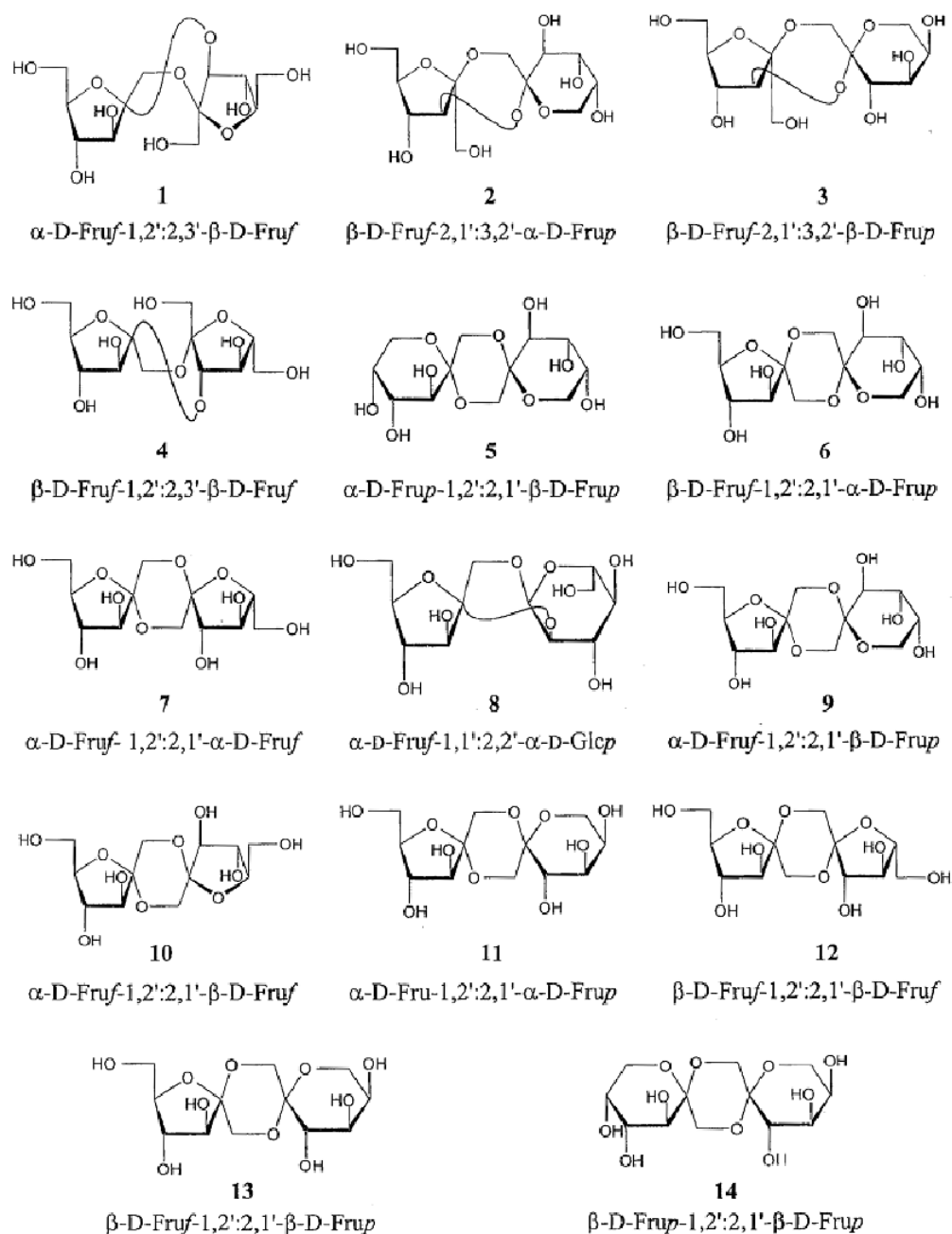


Figure 4 : Structure des isomères de dianhydrides de fructose (DAF).

Le pseudo-disaccharide majoritaire dans le caramel commercial est le α -D-fructofuranose- β -D-fructofuranose-1,2':2,1'-dianhydride (10) suivi de l' α -D-fructofuranose β -D-fructopyranose-1,2':2,1'-dianhydride (9) (Ratsimba *et al.*, 1999). Il est difficile d'attribuer l'effet prébiotique des caramels riches en DAF à l'effet d'un disaccharide isolé ou à l'effet combiné de leur mélange. Malgré tout, des efforts ont été consacrés à l'élaboration de procédures efficaces pour obtenir des DAF purs permettant l'étude de leurs effets individuels (García-Moreno *et al.*, 2008).

Les produits alimentaires sont généralement conçus pour répondre aux exigences des consommateurs concernant le goût, l'apparence et le prix du produit. La valeur ajoutée que peut apporter ce produit pour la santé est une nouvelle tendance de plus en plus exigée, comme le rôle de l'aliment dans la prévention des maladies, les traitements de certaines affections comme les diarrhées et le bien-être de la personne. Les aliments fonctionnels, en plus de leur rôle nutritif fondamental, contiennent des ingrédients qui aident à améliorer beaucoup d'aspects de la vie humaine, en incluant la prévention et le traitement de certaines maladies (Sangeetha *et al.*, 2005). Actuellement, on prête beaucoup d'attention à ce type d'aliments spécialement aux oligosaccharides, en particulier, les fructo-oligosaccharides (FOS) et les dianhydrides de fructose. Ces derniers ont un certain nombre de propriétés fonctionnelles intéressantes ce qui a fait le sujet de nombreuses publications ces dernières années (Defaye et Garcia Fernandez, 1995 ; Flamm *et al.*, 2001 ; García-Moreno *et al.*, 2008 ; Gudiel-Urbano et Goñi, 2002 ; Mineo *et al.*, 2006).

4.3 L'utilisation des dianhydrides de fructose

4.3.1 Les DAF comme prébiotiques

Plusieurs études réalisées *in vivo* sur des souris de laboratoire ont montré l'effet prébiotique des DAF qui stimulent de manière sélective la croissance et/ou l'activité de certaines bactéries intestinales favorables, au détriment de la croissance de micro-organismes potentiellement nuisibles, ce qui permet de renforcer le système immunitaire et de prévenir certaines affections du tube digestif (Minamida *et al.*, 2005). D'autres travaux, menés par l'équipe de José Manuel García-Fernández sur des souris de laboratoire présentant des lésions intestinales, ont permis de révéler, en plus des propriétés préventives des DAF, des propriétés curatives dans le cas de la maladie de Crohn chez l'animal. L'ajout des DAF à l'alimentation des souris malades a permis un rapide rétablissement des animaux (Arribas *et al.*, 2010).

4.3.2 L'effet anti-cancérigène des DAF

Les propriétés prébiotiques facilitent la digestion, évitent la constipation permettant le bon fonctionnement du côlon et limitent ainsi l'incidence du cancer du côlon. Dans le cas de l'inuline et des fructo-oligosaccharides (FOS), des études ont démontré leur effet sur la réduction des tumeurs bénignes et la prévention du cancer du côlon (Pool-Zobel B. *et al.*, 2002).

L'ajout de 15% d'inuline / FOS à l'alimentation des souris cobayes s'est suivi de :

- une réduction du nombre de tumeurs mammaires provoqués chez les souris par le *N*-6-méthylnitrosoadénosine, qui est une substance cancérigène,
- une inhibition de la croissance des tumeurs malignes transplantables chez ces souris,
- une diminution des métastases du poumon suite à une tumeur maligne implantée intramusculairement chez les souris (Taper H.S. and Roberfroid, 2002).

4.4 Extraction et synthèse des dianhydrides de fructose

4.4.1 Extraction et caractérisation des DAF issus des plantes

En 1933, Schlubach et Knoop isolent un composé issu du topinambour, identifié provisoirement comme étant le α -D-fructofuranose β -D-fructofuranose, plus connu sous le nom de DAF I (figure 5). Selon la nomenclature internationale (IUPAC), ce composé est le α -D-fructofuranose β -D-fructopyranose 1,2':2,1' dianhydride. Une forme d'abréviation est admise désignant ce composé comme étant le α -D-Fructof 1,2':2,1'- β -D-Fructop (Ratsimba, 2000).

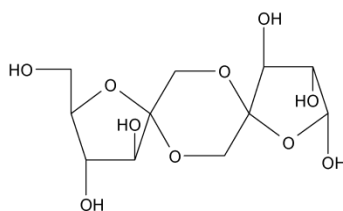


Figure 5 : Formule développée du α -D-Fructof 1,2':2,1'- β -D-Fructop.

Le DAF I a été caractérisé comme étant un sous-produit de l'hydrolyse acide de l'inuline et a été isolé au cours de l'extraction de la licorine dont les propriétés antivirales ont été démontrées (Uchiyama, 1983). Enfin, ce composé a également été extrait d'une autre plante asiatique, la *Lycoris radiata*. Cette plante est largement utilisée en Chine pour ses propriétés médicinales. A ce jour, seul le type de DAF I peut être isolé à partir de cette plante. Il est donc nécessaire de trouver de nouvelles sources pour la production des autres types de DAF à partir de plantes.

4.4.2 Production des DAF à partir de micro-organismes

Les DAF peuvent être aussi obtenus par biosynthèse. Tanaka *et al.* (1972) ont isolé ces molécules dans les années 70. Une inulinase extra-cellulaire d'*Arthobacter ureafaciens* (bactérie du sol) permet de convertir les fructanes (inuline ou levane) en α -D-Fructofuranose

1,2':2,3' β -D fructofuranose (DAF 1). Ces études ont démontré que la transformation est liée à la présence d'une enzyme nommée *Arthobacter genus*. Toutefois, cette méthode d'obtention présente quelques inconvénients. En effet, la purification et la séparation des composés présentent une difficulté majeure aux niveaux techniques et économiques, car il est nécessaire d'utiliser des procédés d'ultrafiltration ou de chromatographie pour l'élimination des enzymes.

4.4.3 Synthèses de DAF par voie chimique

Ces voies de synthèses permettent de produire les 14 isomères des DAF.

4.4.3.1 Synthèse par activation protonique

La synthèse par activation protonique est réalisée à température ambiante et nécessite la présence d'un acide concentré. Les acides couramment utilisés sont les acides chlorhydrique, sulfurique et fluorhydrique. Les molécules glucidiques contenant des unités de D-fructose tels que le fructose, l'inuline, les glycosylfructoses ou le saccharose aboutissent à des dianhydrides de fructose et à leurs dérivés glycosylés (Ratsimba, 2000). La figure 6 met en évidence plusieurs réactions équilibrées faisant intervenir divers intermédiaires de réaction.

L'activation protonique conduit, entre autre, à la spirocétalisation via un fructo disaccharide intermédiaire. C'est un processus réversible qui produit un mélange complexe de disaccharides dans lequel les deux molécules de D-fructose sont rejointes par un anneau 1,4-dioxane central (Benito *et al.*, 2001).

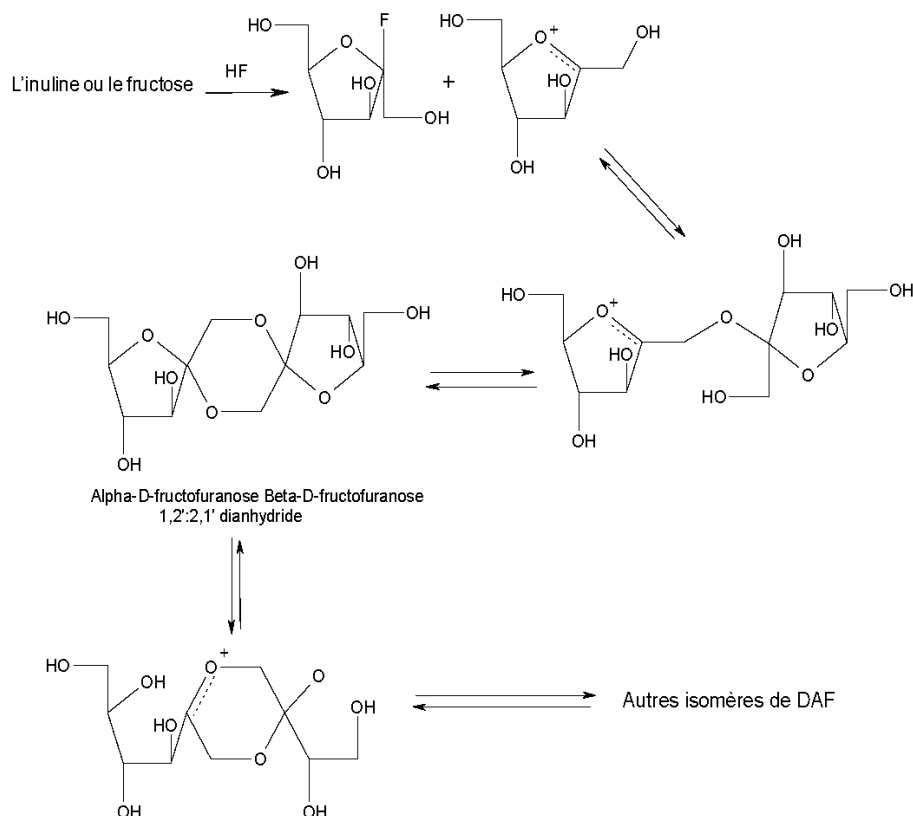


Figure 6 : Mécanisme de formation des DAF par activation protonique du D-fructose ou de l'inuline par l'acide fluorhydrique anhydre (Ratsimba, 2000).

4.4.3.2 Synthèse par activation thermique

La synthèse par activation thermique se produit à des températures supérieures à 180°C. Ces conditions rudes ne permettent pas de favoriser la production de DAF. Les caramels peuvent être aussi synthétisés en présence d'acide afin d'abaisser la température de réaction. En effet, des études ont montré que le caramel le plus riche en DAF est celui produit à partir de fructose, d'eau et d'acide citrique à 160°C (Ratsimba, 2000). La figure 7 décrit le mécanisme de formation des DAF par activation thermique. Les réactions sont totales et peuvent mener à des DAF glycosylés. Le pouvoir bénéfique des DAF glycosylés n'est encore que peu décrit.

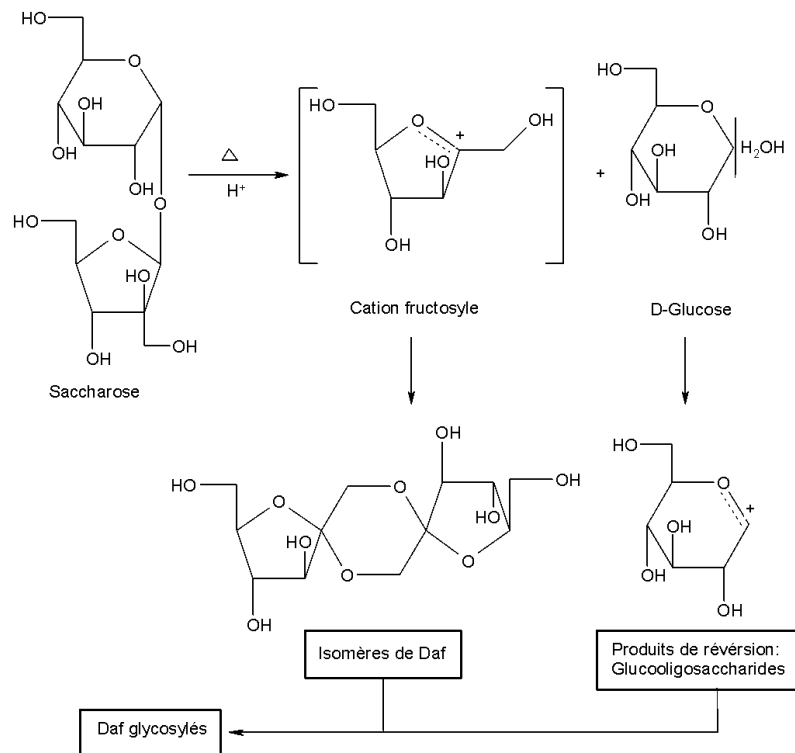


Figure 7 : Formation des DAF par activation thermique (Ratsimba, 2000).

Lors du traitement thermique du saccharose anhydre acidifié ou de l'inuline, le cation fructosyle est formé. Ce cation peut réagir avec des nucléophiles comme les groupes hydroxyles et avec d'autres produits présents comme le saccharose, le fructose et le glucose. Donc, il est possible d'obtenir diverses configurations des isomères de DAF ainsi que des produits de réversion comme les glucooligosaccharides (GOS) ou les fructooligosaccharides (FOS). Dans des conditions plus drastiques (haute température, acidité), d'autres cations, comme le glucofuranosyl (1) et le glucopyranosyl (2), peuvent aussi se former à la place du glucose et réagir avec d'autres espèces pour former d'autres isomères de DAF (figure 8).

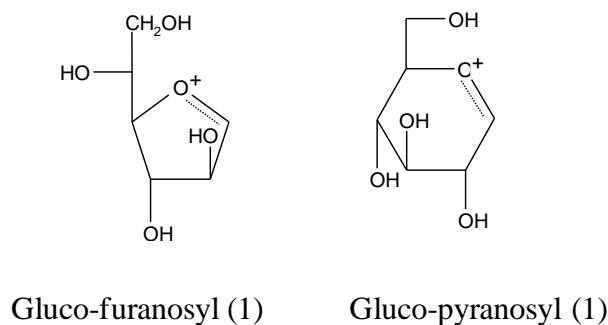


Figure 8 : Formation des cations intermédiaires par activation thermique (Ratsimba, 2000).

4.4.3.3 Synthèse activée par un catalyseur hétérogène

L'originalité de cette étude est liée à la présence d'une résine échangeuse d'ions dans le milieu réactionnel (Suarez-Pereira *et al.*, 2010). Une résine est un solide macromoléculaire insoluble dans l'eau qui, au contact d'une solution, peut échanger les ions qu'il contient avec d'autres ions de même signe provenant de la solution. Les utilisations les plus fréquentes dans les industries agroalimentaires sont : la désacidification et la décoloration de solutions. A partir de cette étude, Suarez et Pereira (2010) ont proposé un nouveau procédé discontinu d'élaboration de caramel très riche en DAF (jusqu'à 30%) à partir de solutions de sucres et l'utilisation d'une résine alimentaire. Le schéma réactionnel est développé sur la figure 9. Le mécanisme proposé est complexe et fait intervenir plusieurs réactions équilibrées ou non. La caramélisation du sucre en présence d'acide donne lieu à des produits volatils comme l'HMF mais surtout à des produits non volatils comme les différents isomères des DAF (figure 9).

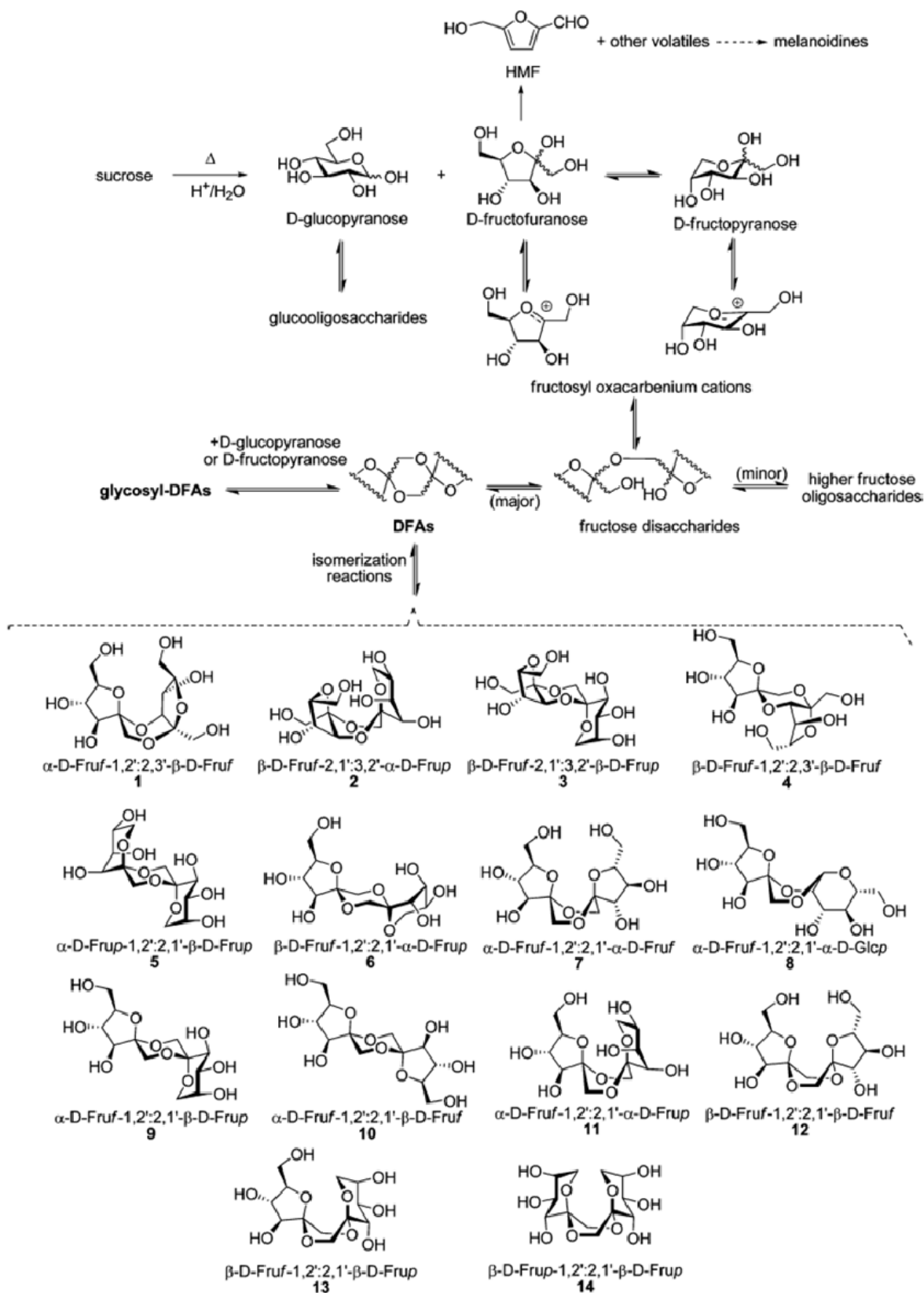


Figure 9 : Schéma réactionnel étudié (Suarez-Pereira *et al.*, 2010).

Les différentes études menées par l'équipe de García-Fernández de l'Institut de Recherches Chimiques (CSIC – Université de Séville), ont montré que (Suárez-Pereira *et al.*, 2010) :

- le caramel de fructose est plus riche en DAF que les caramels de saccharose et de glucose,
- les meilleurs résultats sont obtenus en utilisant une résine acide échangeuse d'ions de type Lewatit® S2328.

La méthode consiste à chauffer un sirop de fructose constitué de 90% de sucre et de 10% d'eau en présence de 18% de la résine Lewatit® S2328, valeur calculée par rapport à la masse totale du mélange fructose/eau. Les températures de caramélisation sont légèrement supérieures au point de fusion des sucres (90°C) et le temps de traitement n'excède pas deux heures. Ces travaux ont permis d'établir les bases de l'étude des DAF par Idri (2010). Cette étude repose sur la détermination des conditions optimales pour favoriser la production de DAF dans un réacteur discontinu de 1 L. Le rendement en DAF obtenus, lors des différentes campagnes d'essais, a atteint environ 50% avec une rhéologie du milieu moins contraignante. De la même manière, ils ont développé une étude avec des réacteurs en mode discontinu à partir de micro-onde. Cette technologie a permis d'obtenir des caramels riches en DAF (50%) en un faible temps réactionnel (5 à 10 min au lieu de 60 à 120 min). Enfin, en vue d'un passage ultérieur en mode continu, des tests de production, sur une colonne en marche semi-continue, ont permis d'obtenir durant un régime pseudo-stationnaire, des caramels à 50% de DAF.

5. CONCLUSION

Les caramels sont obtenus à partir de saccharose, de glucose ou de fructose. Ils sont composés d'une fraction volatile qui apporte l'odeur caractéristique des caramels et d'une fraction non volatile qui est riche en dianhydrides de fructose. Ces derniers ont été identifiés comme étant des molécules prébiotiques dont les effets sont bénéfiques pour la santé.

La littérature présente plusieurs procédés de production de DAF dont la caramélisation qui est un procédé très complexe. En effet, la composition finale varie selon la nature et les proportions des réactifs de départ, le mode de cuisson employé, le type d'agitation et d'autres facteurs de réaction. Les procédés de caramélisation sont variés. Néanmoins, les procédés continus sont de plus en plus utilisés dans l'industrie alimentaire. Par ailleurs, des études sur

l'intensification des procédés sont actuellement menées. Elles portent sur l'utilisation de technologies telles que l'induction et les micro-ondes. Cependant, elles ne sont pour le moment menées qu'à l'échelle laboratoire.

Ce chapitre avait pour objectif de présenter les généralités sur le caramel, les prébiotiques et en particulier sur les DAF et leurs procédés d'obtention afin de comprendre la réactivité lors du phénomène de caramélisation, de connaître les propriétés de ces composés et d'envisager les modes de production. Pour l'étude bibliographique, une synthèse sur la cinétique de caramélisation et sur les propriétés physiques des caramels est présentée dans le chapitre 2. Les parties suivantes abordent une étude expérimentale sur la cinétique de réaction et la rhéologie du système dans le but d'effectuer la mise à l'échelle d'un réacteur.

CHAPITRE 2

ETUDE CINETIQUE DE LA REACTION DE CAMELISATION

1. INTRODUCTION

L'étude de la cinétique du transfert de matière, et particulièrement du transfert à l'interface de deux phases, est essentielle en génie des procédés chimiques. Les phénomènes liés au transfert de matière comme la diffusion peuvent être étudiés grâce à une étude détaillée de la cinétique de réaction du système.

La réaction de caramélisation a été amplement décrite par divers auteurs. Elle implique de nombreuses réactions (parallèles ou consécutives), ce qui rend difficile la connaissance et la compréhension du ou des mécanismes de réaction (Bruijn *et al.*, 1986 ; Defaye et Fernández, 1994 ; Greenshields, 1973 ; Kroh, 1994).

La réaction de caramélisation est décrite et classée en deux grandes catégories. On oppose la caramélisation en milieu homogène à la caramélisation en milieu hétérogène. La présence de catalyseur implique des mécanismes de réaction différents. Dans notre étude, ce milieu biphasique favorise la présence des molécules non-volatiles dans le milieu car les conditions de synthèse sont plus douces et ces caractéristiques ont pu être protégées par un brevet (Castillo *et al.*, 2010). Un catalyseur est un composé chimique capable d'exercer un effet accélérateur et/ou un effet d'orientation sur l'évolution d'une transformation thermodynamiquement possible. Il est censé se retrouver inaltéré à la fin de la réaction et ne peut pas modifier l'équilibre thermodynamique. Dans le cas de cette étude, c'est une résine alimentaire acide qui joue le rôle de catalyseur.

Les travaux présentés dans la littérature portent aussi bien sur des mécanismes de réaction en présence d'un catalyseur homogène qu'en présence d'un catalyseur hétérogène (Choudhary *et al.*, 2013 ; Chu et Berglund, 1990 ; Tang et Yu, 2014).

L'objectif de ce chapitre est de proposer un mécanisme réactionnel et de calculer les paramètres cinétiques mis en jeu lors de la consommation de sucre et de la formation de DAF. Ces paramètres sont indispensables pour l'extrapolation du procédé.

2. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

2.1 Présentation des différents schémas réactionnels

Les sous-produits obtenus à partir de la déshydratation du fructose varient selon le processus d'activation (thermique, enzymatique ou protonique). Chimiquement, la combinaison de deux molécules d'hexose implique la formation d'hydroxyméthylfurfural (HMF) avec libération d'une molécule d'eau (réaction de déshydratation), tandis que la combinaison de deux molécules de pentose donne la formation de furfural. Un autre mécanisme de réaction a également été mis en évidence entraînant la formation de liaisons anhydres stables comme 1,4:3,6-dianhydro-glucopyranose et 1,6-anhydropyranose avec un dégagement d'une ou deux molécules d'eau.

Les schémas réactionnels proposés pour la formation de DAF dépendent du réactif utilisé. Pour former des DAF, les réactifs utilisés sont des monosaccharides comme le glucose, le fructose et le saccharose ou des polysaccharides comme l'inuline. Le tableau 5 reprend chronologiquement les études portant sur la formation des DAF en décrivant le processus d'activation, les conditions d'obtention et les produits formés.

Tableau 5 : Énumération des études portant sur la transformation des sucres.

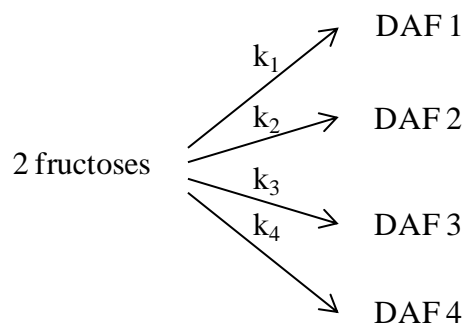
| Année | Auteurs | Type de Cinétique | Conditions | Produits |
|-------|------------------------------|-------------------|---|--|
| 1990 | Chu et Berglund | acide | T : 30-60°C pH : 4-6 acide chlorhydrique | DAF |
| 1993 | Manley-Harris et Richards | thermique acide | saccharose T : 180°C T : 160°C/acide citrique | oligosaccharide polysaccharide |
| 1994 | Defaye et Fernández | thermique acide | fructose T : 160°C acide fluorhydrique | DAF, oligosaccharide glucopyranosyl-D-fructose |
| 1995 | Nakamura <i>et al.</i> | enzymatique | <i>aspergillus niger</i> T : 40-60°C | DAF |
| 1996 | Manley-Harris et Richards | thermique acide | saccharose T : 140°C acide citrique | fructosyl |
| 1999 | Richards | thermique acide | inuline, fructose T : 150°C acide citrique | DAF |
| 2004 | Rubio-Castillo | acide | saccharose, FOS T : 90°C acide fluorhydrique | DAF |
| 2005 | Böhm <i>et al.</i> | thermique | Inuline, artichaut de Jérusalem T : 165-195°C | DAF |
| 2010 | Suárez-Pereira <i>et al.</i> | résine acide | résine acide | DAF, FOS HMF |
| 2011 | Haraguchi | enzymatique | inuline T : 40-60°C | oligosaccharide DAF |
| 2013 | Schüth <i>et al.</i> | acide mécanique | glucose, fructose et saccharose acide chlorhydrique et fluorhydrique | oligosaccharide DAF |
| 2013 | Idri <i>et al.</i> | résine acide | fructose T : 70°C | DAF |

Peu de travaux traitent de la cinétique de dégradation des sucres pour l'obtention des DAF. Malgré tout, il est possible de classer ces études dans deux voies distinctes : réaction en milieu homogène et réaction en milieu hétérogène. Ces voies peuvent être également comparées.

2.2 Réaction en milieu aqueux homogène

La conversion des sucres est généralement réalisée par catalyse acide en milieu aqueux. Au cours de la phase d'initiation de la réaction, la transformation du fructose favorise surtout la formation de dihéterolevusan (environ 35%) et une faible présence (environ 5%) de DAF (Hilton, 1963).

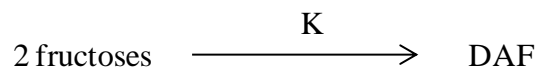
Chu et Berglund, en 1990, mettent en évidence la présence de quatre DAF lors de la cristallisation du fructose sous certaines conditions (températures comprises entre 30 et 60°C, pH compris entre 4 et 6). Le mécanisme de la formation irréversible de ces DAF, proposé par les auteurs, est développé dans la figure 10.



Où k est le coefficient cinétique

Figure 10 : Mécanisme réactionnel proposé par Chu et Berglund (1990).

Chu et Berglund, encore en 1990, proposent une cinétique de deuxième ordre pour décrire la production de DAF selon le schéma simplifié de la figure 11.



Où $K = \sum k_i$

Figure 11 : Schéma réactionnel simplifié de production de DAF (Chu et Berglund, 1990).

L'équation de vitesse correspondante est donnée par la relation suivante (équation 1) :

$$\text{—} \quad \text{Équation 1}$$

Où :

C : concentration de fructose [mol.L^{-1}],

t : temps [s].

La résolution de l'équation 1 est donnée par l'équation 2 :

— —

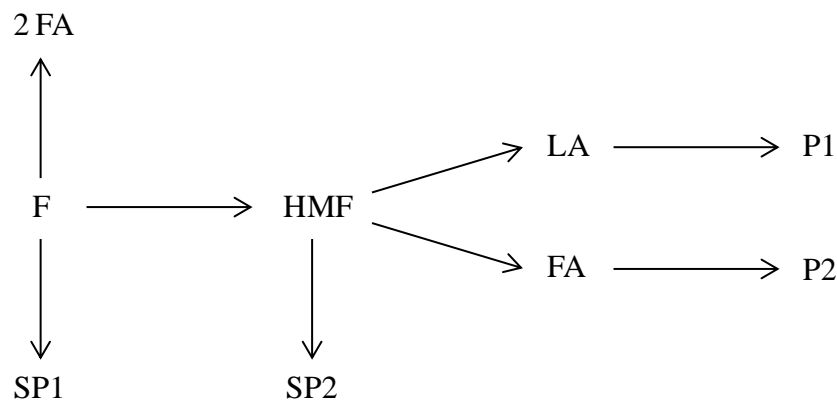
Équation 2

Où C_0 : concentration initiale de fructose [mol.L⁻¹].

D'autres études ont été menées sur la transformation du fructose en présence d'acides organiques (acide acétique ou formique) et inorganiques (acide chlorhydrique). Dans les deux cas, la décomposition du fructose conduit à une séquence de réactions successives faisant apparaître le HMF, le furfural et l'acide levulinique (Asghari et Yoshida, 2007 ; Li *et al.*, 2009).

Par ailleurs, en fonction des divers sous-produits observés, Asghari et Yoshida (2007) ont proposé un modèle cinétique (figure 12) basé sur les hypothèses suivantes :

- toutes les réactions identifiées sont irréversibles,
- les quantités négligeables de sous-produits ne sont pas incluses dans ce modèle afin de simplifier les calculs (à titre d'exemple, aucune réaction de décomposition pour le 2FA n'est prise en compte).



Où :

F : fructose initial

HMF : hydroxymethylfurfural

LA : acide levulinique

FA : acide formique

2FA : 2-furaldéhyde

SPi : sous-produits

Pi : produits

Figure 12 : Mécanisme réactionnel proposé par Asghari et Yoshida (2007).

Zhang *et al.*, en 2014, ont suivi la cinétique de dégradation du glucose par déshydratation. Cette réaction est accompagnée d'une série de réactions secondaires, lesquelles favorisent la production des intermédiaires comme le HMF, les disaccharides, le fructose, le glycéraldéhyde, l'acide formique, ou encore les humins. Ces derniers sont des composés organiques formés au cours de la déshydratation de sucres et donnent une coloration brune foncée. Ainsi, un modèle cinétique simplifié est développé pour décrire la conversion du glucose et la formation du HMF (figure 13).

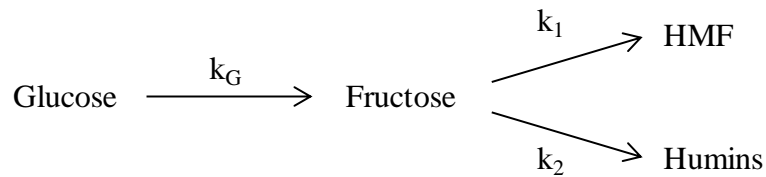


Figure 13 : Mécanisme réactionnel simplifié proposé par Zhang *et al.* (2014).

Le modèle cinétique proposé est du deuxième ordre (Yu et Wu, 2011 ; Zhang *et al.*, 2014):

- pour la conversion du glucose (équation 3) :

Équation 3

- pour la déshydratation du fructose (équation 4) :

Équation 4

- pour la formation du HMF (équation 5) :

Équation 5

Compte tenu de la faible concentration de fructose, une approximation à l'état d'équilibre, peut être effectuée, conduisant à la l'égalité suivante (équation 6) :

Équation 6

La résolution de l'équation proposée est alors la suivante (équation 7) :

Équation 7

Où :

k : coefficients cinétiques,

HMF : hydroxyméthylfurfural,

G : glucose,

F : fructose.

L'ensemble de ces études permet de proposer un modèle cinétique d'ordre 2. Par ailleurs, la complexité de la réaction de dégradation ne permet pas de suivre la cinétique de tous les produits et sous-produits synthétisés. La littérature propose généralement des mécanismes réactionnels simplifiés.

2.3 Réaction en milieu hétérogène

Peu de travaux traitent de la dégradation des sucres par cette voie. Malgré tout, la littérature foisonne d'études menées sur la catalyse hétérogène. Les procédés faisant intervenir une catalyse hétérogène sont régulés par la réaction à la surface solide, par l'adsorption et par des phénomènes de transfert (diffusion interne et externe). Ces phénomènes de diffusion sont couramment étudiés pour des réactions d'estérification (estérification d'un acide gras par différents alcools, Zhang *et al.*, 2012 ; estérification de l'acide acétique par le 1-methoxy-2-propanol, Oh *et al.*, 2015), de trans-estérification (réaction entre l'acétate d'éthyle et le méthanol, Van de Steene *et al.*, 2014), d'acétalisation (réaction entre le glycérol et différents aldéhydes, Güemez *et al.*, 2013) ou encore d'hydratation (hydratation d'un alcène cyclique, Shan *et al.*, 2011).

La recherche bibliographique s'est portée essentiellement sur les réactions utilisant une résine échangeuse d'ions. Shan *et al.* (2011) étudient l'hydratation du cyclohexène en présence d'une résine échangeuses d'ions et de zéolites. Ils ont admis qu'un modèle représentant un système homogène permettait de décrire leurs données expérimentales. On note également que d'autres auteurs proposent un modèle pseudo-homogène pour décrire les cinétiques d'estérification et de trans-estérification, catalysées par une résine échangeuse d'ions type Amberlite ou Lewatit. Les résultats obtenus sont conformes aux valeurs expérimentales (Van de Steene *et al.*, 2014 ; Zhang *et al.*, 2012). Par conséquent, la cinétique de réaction de

certaines espèces issues d'un mélange hétérogène peut être modélisée par des équations appliquées plus généralement à des réactions réalisées en milieu homogène. Enfin, Carniti *et al.* (2006) ont étudié la réaction de déshydratation du fructose en présence de catalyseur solide acide. La conversion du fructose est décrite par un modèle cinétique d'ordre 1.

Des études comparant les cinétiques de réaction en milieux hétérogène et homogène sont décrites par Choudhary *et al.* (2013) et Tang et Yu, (2014). Choudhary *et al.* (2013) comparent les mécanismes d'isomérisation du glucose en fructose activé par catalyse homogène et hétérogène en milieu aqueux. Ils ont démontré que les réactions d'isomérisation suivent un mécanisme similaire quel que soit le type de catalyse. Cette similitude suggère que les connaissances acquises sur la catalyse homogène, qui est plus facile à étudier, seraient utiles au développement de catalyseurs hétérogènes plus performants pour les réactions d'isomérisation. Cependant, pour réaliser une étude de comparaison complète, il faudrait également étudier les étapes limitantes, telles que la diffusivité, en changeant la taille des particules.

L'étude de Tang et Yu (2014) décrit la formation d'acide lévulinique à partir de fructose. Le mécanisme réactionnel tient compte de la formation d'intermédiaires tels que le HMF. Un modèle cinétique de premier ordre a été développé pour caractériser les mécanismes de réactions en milieux hétérogène ou homogène (figure 14). La comparaison des vitesses de déshydratation du fructose en HMF ne montre pas de différence importante entre les deux types de réaction. Pour simplifier l'analyse, ils proposent de traiter l'ensemble de leurs essais comme s'il s'agissait d'une réaction homogène.

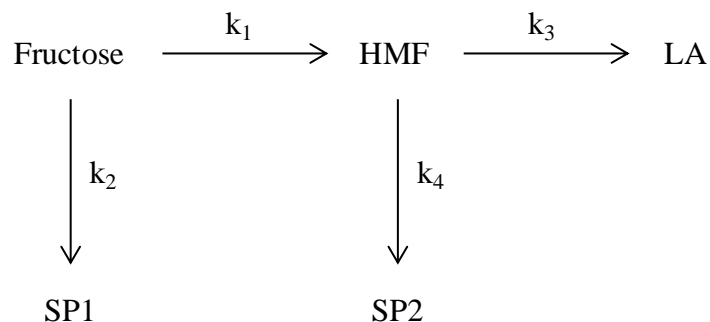


Figure 14 : Mécanisme réactionnel simplifié proposé par Tang et Yu (2014).

Les équations de vitesse proposées pour la conversion du fructose et la formation de sous-produits sont les suivantes :

- pour la conversion du fructose (équation 8) :

Équation 8

- pour l'accumulation du HMF (équation 9) :

Équation 9

- pour la formation de LA (équation 10) :

Équation 10

Où :

HMF : hydroxyfurfural,

F : fructose,

LA : acide lévunique,

$k_{1,2}$: coefficient cinétique pour la conversion de fructose [$\text{mL}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$],

$k_{3,4}$: coefficient cinétique pour la conversion de HMF [$\text{mL}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$].

2.4 Conclusion

Il est nécessaire de connaître et de comprendre la manière dont les composantes d'un système interagissent. Les résultats expérimentaux obtenus sont comparés aux valeurs calculées par les modèles mathématiques théoriques, afin de pouvoir prédire les performances et le comportement des procédés.

Suárez-Pereira *et al.* (2010) proposent une synthèse de caramels riches en DAF catalysée par une résine échangeuse d'ions. Les phénomènes qui se produisent sont encore mal décrits. En effet, on peut supposer que les ions H^+ sont échangés avec d'autres ions de même charge, fournis par le milieu réactionnel. Par conséquent, les ions H^+ sont en solution et peuvent réagir librement. On peut également considérer que la réaction est effectuée sur la surface du catalyseur. Le but de notre étude est de proposer un mécanisme simplifié pour la formation de DAF à partir de fructose et de proposer un modèle associé. Les coefficients cinétiques, issus de cette étude, serviront de base à l'extrapolation d'un procédé de caramélisation.

3. MATERIELS ET METHODES

L'étude bibliographique a montré qu'il était possible de synthétiser des caramels riches en dianhydrides mais que les mécanismes et les cinétiques de réaction restaient peu connus. Nous abordons, dans cette partie, les matériels retenus et les méthodes développées pour l'étude du procédé de caramélisation du fructose en présence d'une résine échangeuse d'ions. Le fructose a en effet été choisi suite à un ensemble d'essais préliminaires qui ont permis d'obtenir des résultats très satisfaisants (40% de DAF) dans les caramels à l'échelle d'un litre (Idri, 2010). Préalablement, un traitement acide de la résine doit être réalisé afin de catalyser la réaction permettant ainsi de travailler à des températures douces ($< 90^{\circ}\text{C}$). Après une brève présentation du système réactionnel étudié, nous présenterons le réactif et le catalyseur utilisés. Plus spécifiquement, pour le catalyseur, on exposera la méthode d'activation nécessaire à son utilisation et le suivi de son activité au cours du procédé.

L'étude de la cinétique de réaction et l'effet des conditions opératoires passent nécessairement par la mise en place d'un suivi analytique permettant de connaître d'une part l'avancement de la réaction et d'autre part la qualité des produits formés c'est-à-dire la quantité et la nature des dianhydrides de fructose synthétisés.

3.1 Synthèse des caramels

La synthèse des caramels étudiés est réalisée selon la méthode brevetée par Suarez-Pereira *et al.* (2010). La méthode consiste à chauffer une solution du fructose (*Fructofin*) en présence de résine Lewatit S2328 (*Lanxess*).

3.1.1 Dispositif expérimental (réacteur discontinu)

Le dispositif expérimental est constitué d'un ballon tricol en verre d'une capacité de 250 mL. Il est équipé d'un réfrigérant et immergé dans un bain d'huile de silicone. Le chauffage est effectué par l'intermédiaire d'une plaque chauffante munie d'un thermocouple pour contrôler et réguler la température du milieu. L'agitation du milieu réactionnel est assurée par un agitateur mécanique. Ce type de dispositif a été utilisé par Oh *et al.* (2015) (figure 15).

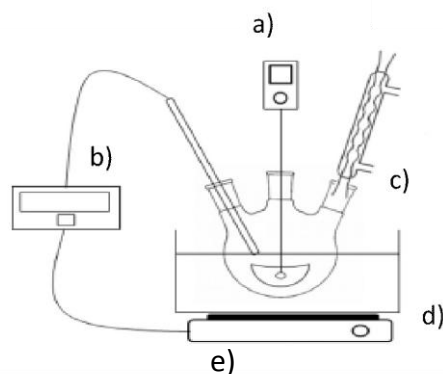


Figure 15 : dispositif expérimental de synthèse de caramel
 a) moteur, b) sonde, c) réfrigérant, d) agitateur, e) plaque chauffante.

3.1.2 Protocole expérimental

Une proportion fructose/eau est préalablement définie. L'ensemble est dissous à une température modérée de 60°C afin d'obtenir une solution limpide. La température du mélange, dont l'aspect est désormais homogène et translucide, est élevée à une température T inférieure à la température de travail telle que : $T = T_{\text{travail}} - 5^{\circ}\text{C}$. Une fois la température T atteinte, une masse calculée de résine est introduite dans le mélange afin de démarrer la synthèse ; on définit l'introduction de la résine comme étant $t = 0$ min. Le début de la réaction étant très exothermique, la température de travail est alors rapidement atteinte. Le temps de réaction total est de 120 min.

Pour le suivi cinétique, des échantillons sont prélevés à différents temps dans des tubes eppendorf de 2 mL. Chaque échantillon prélevé subit une trempe afin de stopper la réaction puisqu'en dessous de 50°C, la caramélisation est bloquée. Durant les deux heures de caramélisation, les échantillons prélevés sont stockés dans un bain dans l'attente d'un traitement chimique afin de pouvoir être analysés par chromatographie en phase gazeuse.

Cette étude cinétique repose essentiellement sur trois campagnes d'essais. Les variables étudiées sont : la proportion massique (fructose/eau), la température et la quantité de résine. Pour des titres massiques en fructose trop faibles (inférieurs à 0,7), la production de DAF n'est pas favorisée. Cependant, une fraction massique trop élevée pourrait limiter le transfert de masse à cause d'une viscosité du milieu trop élevée. Par conséquent, les proportions (fructose /eau) étudiées sont les suivantes : 9:1, 8:2 et 7:3. Il est connu que Suárez-Pereira *et al.* (2010) produisent des DAF à 90°C. Ces composés sont sensibles à la température et il est donc judicieux de ne pas dépasser cette valeur de température. Les campagnes d'essais,

menées dans cette étude, sont donc réalisées à 70, 80 et 90°C. L'ensemble des conditions étudiées est repris dans le tableau 6.

Tableau 6 : Conditions étudiées pour la cinétique de caramélisation.

| Variable | Niveau 1 | Niveau 2 | Niveau 3 |
|---|----------|----------|----------|
| Température [°C] | 70 | 80 | 90 |
| résine [g/g _{mélange}] | 0,09 | 0,18 | 0,27 |
| Proportion en masse (fructose:eau) | 7:3 | 8:2 | 9:1 |
| Vitesse d'agitation [tr.min ⁻¹] | 50 | 100 | 150 |

3.2 Analyse par chromatographie en phase gazeuse

3.2.1 Dispositifs expérimentaux

Le suivi analytique de la réaction est effectué par chromatographie en phase gazeuse. Avant l'analyse, le caramel est séparé de la résine par centrifugation puis lyophilisé afin de subir un traitement chimique (dérivatisation) pour être détectable (sans dégradation) par le détecteur FID.

3.2.2 Chromatographe en phase gazeuse

Le chromatographe utilisé est un appareil Agilent 7820A équipé d'un détecteur FID (Agilent Technologies) muni d'une colonne capillaire (Agilent) HP-5 (5% phenyl-methylsiloxane ; 30 m × 250 µm × 0,25 µm). Les conditions opératoires sont : débit d'hélium 1,2 mL.min⁻¹ ; température du four de 180 à 310°C (5°C.min⁻¹) puis 310°C pendant 5 min ; température FID 310°C ; injection split 25:1 ; température injection 300°C ; volume injecté 1 µL.

3.2.3 Système de lyophilisation

Le lyophilisateur utilisé est un appareil type alpha 2-4 CHRIST à cuve inox, avec un serpentin à grande surface d'échange, dégivrage par injection d'air chaud. La température de congélation est de -85°C et le système de vide à 0,100 mbar avec un condenseur de 4 kg et une capacité de 4 kg/24h.

3.2.4 Centrifugation

Une centrifugeuse SIGMA 3-1 est utilisée dont la vitesse maximale de travail est de 6000 tr.min^{-1} et une capacité maximale de 1 L. Les échantillons sont centrifugés à température ambiante.

3.3 Préparation des échantillons avant analyse

Les composés saccharidiques n'étant pas volatils sans dégradation, l'étape de dérivation est donc nécessaire. La méthode décrite par Sweeley *et al.* (1963) a été appliquée. Une solution de caramel à 50 mg.mL^{-1} est réalisée à partir de chaque échantillon. Pour cela, 50 mg d'un mélange caramel + résine sont dilués dans 1 mL d'eau. L'ensemble est centrifugé à 3000 tr.min^{-1} pendant 10 min afin de séparer mécaniquement la phase solide de la phase liquide. Le surnageant est récupéré pour être lyophilisé pendant 16 h. A partir du solide récupéré, une solution à 16 mg.mL^{-1} est préparée en diluant 16 mg de matière sèche dans 1 mL d'eau déminéralisée. Enfin, 100 μL de cette solution est mélangé à 100 μL d'une solution de phenyl- β -D-glucopyranoside (4 mg.mL^{-1} préparée dans l'acétone à 10%) dans un eppendorf de 2 mL. Le contenant n'est pas bouché par son capuchon mais fermé par une couche d'aluminium et une couche de parafilm dans lesquelles sont percées des petits trous à l'aide d'une seringue. L'ensemble va subir une deuxième lyophilisation. On note que le phenyl- β -D-glucopyranoside servira de standard interne afin de quantifier le fructose et les DAF présents dans le milieu. La matière sèche issue de la deuxième lyophilisation sera ensuite dérivatisée. La dérivation se compose de deux étapes distinctes (l'oximation et la triméthylsilylation) afin de transformer les composés saccharidiques en dérivés oxime-triméthylsilylés.

3.3.1 Oximation

Les échantillons, issus de la deuxième lyophilisation, sont laissés dans l'eppendorf et sont dissous en ajoutant 1 mL de solution d'hydroxylamine (20 mg.mL^{-1} dans la pyridine). La solution est placée au bain-marie à 60°C pendant 50 min.

3.3.2 Tri-méthylsilylation

Une fois l'oximation réalisée, on ajoute 200 μL d'hexaméthylsilazane et 100 μL de triméthylchlorosilane et on place ces nouveaux mélanges dans un bain-marie à 60°C pendant 40 min. On observe la formation d'un précipité blanc. Les échantillons sont finalement

centrifugés et filtrés (filtre seringue en téflon, 0,45 μm) pour pouvoir être injectés en chromatographie gazeuse.

3.4 Analyse qualitative et quantitative

La première partie de ce travail a été la mise en place d'un suivi analytique afin d'identifier les molécules fructo-oligosaccharidiques du caramel issues des différentes productions (figure 16).

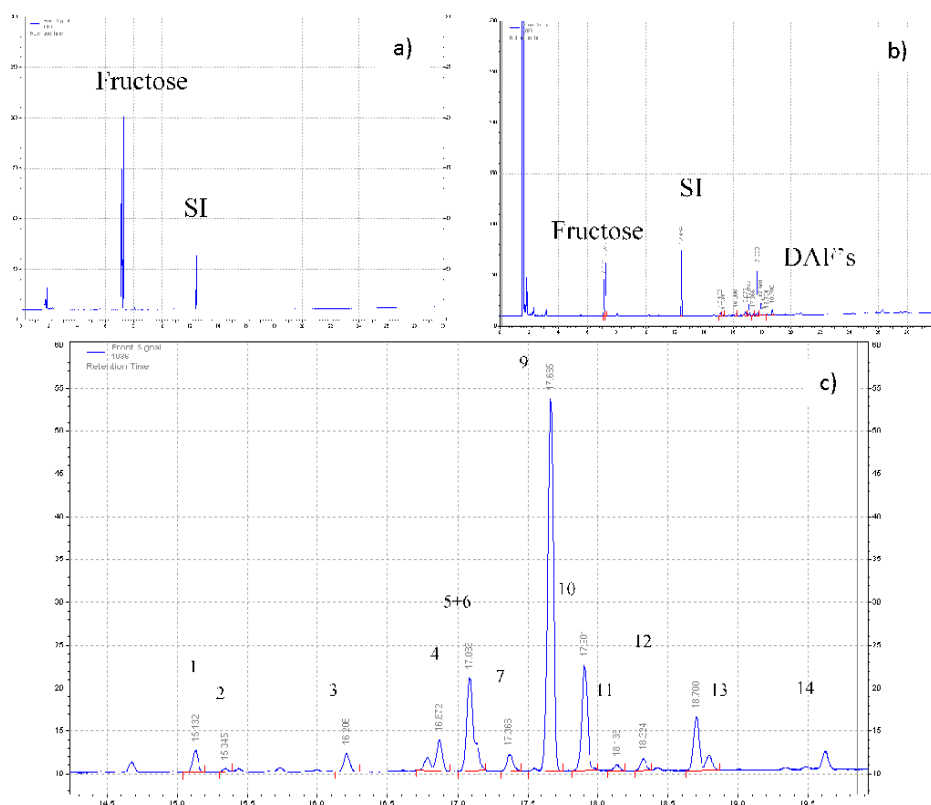


Figure 16 : Représentation d'un chromatogramme obtenu pour la synthèse d'un caramel : a) temps = 0 min, b) temps = 120 min et c) représentation de DAF identifiés.

La figure 16a représente la composition initiale du mélange dans le réacteur à $t = 0$ min. Ce chromatogramme met en évidence le pic du fructose et celui du standard interne. Ce dernier est le pic du composé qui va servir de base à la quantification du fructose et des DAF en fonction du temps. La fin de réaction ($t = 120$ min) est présentée sur la figure 16b. Ce chromatogramme met en évidence les produits obtenus après 120 min de caramélisation. Enfin, la figure 16c représente la zone précise où se retrouvent les DAF générés pendant la réaction. Les pics représentent les 14 DAF identifiés.

Les quantités de produits issus de la réaction sont déterminées à partir de droites d'étalonnage. Elles ont été effectuées à partir de fructose pur et de mélanges connus de DAF par la méthode de l'étalon interne (phenyl- β -D-glucopyranoside). Pour chacun des composés, la courbe d'étalonnage a été tracée après injection, répétée 3 fois, de solutions de concentrations variables. Le facteur de réponse a été déterminé à partir de la droite de régression (pente de la droite) ou par le calcul suivant (équation 11) :

$$\text{————— — — —} \quad \text{Équation 11}$$

Lors du dosage des caramels, la quantité (m_x) des différents composés a été calculée à partir de l'équation 12 :

$$\text{— — —} \quad \text{Équation 12}$$

Où :

A_x : aire du pic du composé x ,

m_x : quantité du composé (DAF, fructose, glucose, etc.) [mg],

A_{si} : aire du pic du standard interne (phényl- β -D-glucopyranoside),

m_{si} : quantité du standard interne [mg],

R_x : facteur de réponse [adimensionnel].

Les facteurs de réponse (R_x) calculés pour le fructose et trois DAF, 1, 9 et 10, ont été déterminés individuellement (tableau 7).

Tableau 7 : Facteurs de réponse pour le fructose et les DAF.

| Composé | R_x |
|----------|-------|
| Fructose | 1,26 |
| DAF 1 | 0,83 |
| DAF 9 | 0,88 |
| DAF 10 | 0,92 |

Étant donné que les différentes valeurs de R_x estimées pour les différents échantillons de DAF sont très proches, une valeur moyenne est retenue ($R_x = 0,88$) et utilisée pour une estimation quantitative de l'ensemble des DAF. Cette valeur correspond à celle reportée par Suarez-Pereira *et al.* (2010) et Idri *et al.* (2013).

3.5 Préparation de la résine

Le catalyseur utilisé est une résine échangeuse de cations constituée d'un copolymère de structure macroporeuse à base de styrène et de di-vinylbenzène avec des groupements "acide sulfonique" sous forme H^+ , stable à des pH compris entre 0 et 14 et à des températures comprises entre 1 et 120°C. Cette résine, Lewatit S2328, est fournie par Lanxess (Energizing Chemistry). Selon les applications, le catalyseur devra subir un traitement acide à l'acide chlorhydrique ou basique à la soude. On notera deux notions distinctes : l'activation lorsque la résine est saturée en ions H^+ et la désactivation lorsque la résine est saturée en ions Na^+ .

3.5.1 Activation de la résine

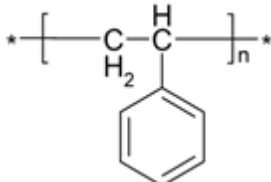
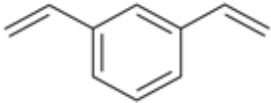
La résine est activée par traitement à l'acide chlorhydrique. Expérimentalement, 250 g de résine Lewatit S2328 sont introduits dans une ampoule à décanter (500 mL). Le catalyseur subit alors plusieurs lavages successifs avec le passage de 1 L d'eau distillée, de 1 L d'acide chlorhydrique (1 N) et finalement avec le passage de 1 L de méthanol. Le débit mesuré pour chacun des solvants est de $3 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. A la fin du traitement, la majorité de l'eau retenue dans le catalyseur est chassée, à température ambiante, en faisant circuler de l'air comprimé à l'intérieur de l'ampoule à décanter. Enfin, la résine humide obtenue est récupérée dans un bac pour être placée dans une étuve à 80°C pendant 16 h.

3.5.2 Capacité d'échange

La capacité d'échange est la caractéristique la plus importante d'un échangeur d'ions (en équivalent par litre : $\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}$). Elle correspond au pouvoir de rétention des ions jusqu'à saturation et dépend du type d'échangeur.

La capacité d'échange est vérifiée par titrage : 1 g de résine sous la forme activée H^+ a été dosé par une solution de NaOH à 0,1 N (préalablement titrée par une solution de di-phtalate de potassium, $C_8H_5KO_4$ à 0,1 N). L'ensemble des propriétés de la résine est présenté dans le tableau 8.

Tableau 8 : Propriétés de la résine Lewatit S2328.

| | polystyrène-di-vinylbenzène. | |
|------------------------------------|--|---|
| matrice |  |  |
| groupement fonctionnel | acide sulfonique | |
| forme ionique à la livraison | H+ | |
| granulométrie | 0,4 – 1,25 mm | |
| diamètre effectif de la résine | 0,505 mm | |
| masse volumique | 1,1 g.mL ⁻¹ | |
| rétenion d'eau | 65 à 75% | |
| capacité totale | 1,0 eq.L ⁻¹ | |
| valeur du pH en suspension aqueuse | 1 | |
| stabilité (gamme de pH) | 0 à 14 | |
| stabilité (gamme température) | 1 à 120°C | |
| température d'inflammation | > 250°C | |
| limite de stockage (temps) | 2 ans (maximum) | |
| limite de stockage (température) | 1 à 40°C | |
| régénération | HCl / H ₂ SO ₄ | |
| vitesse de régénération | 5 m ³ /heure | |
| débit de l'eau de rinçage | 5 m ³ /heure | |

4. ETUDE DE L'INFLUENCE DES PARAMETRES DU PROCEDE SUR LES CINETIQUES DE REACTION

La cinétique de transformation et/ou de réaction est déterminée par son mécanisme, c'est-à-dire par la succession d'étapes élémentaires permettant de décrire quantitativement l'évolution temporelle. Divers auteurs (Bruijn *et al.*, 1986 ; Greenshields, 1973 ; Kroh, 1994 ; Suárez-Pereira *et al.*, 2010) ont étudié et proposé des mécanismes réactionnels de caramélisation. Cependant, la réaction est très complexe et les mécanismes divergent selon la nature et la proportion des réactifs de départ, le mode de cuisson employé, le type d'agitation et d'autres facteurs. Ces caramels sont plus ou moins riches en dianhydrides de fructose.

4.1 Etude préliminaire

Dans le cadre de notre étude, nous avons établi des conditions de référence (tableau 9). Ces conditions de références reposent sur les travaux de Suarez-Pereira *et al.* (2010).

Tableau 9 : Conditions de référence.

| | |
|----------------------------|-----------------------------|
| Fraction massique fructose | 0,9 |
| Fraction massique d'eau | 0,1 |
| Température | 90°C |
| Quantité de résine | 0,18 g/g _{mélange} |

4.1.1 Expérimentation

Une étude préliminaire a été réalisée afin de vérifier la répétabilité des expériences. Le volume de réaction choisi étant faible pour négliger des phénomènes de diffusion (environ 100 mL de mélange dans un ballon de 250 mL), nous devons, par conséquent, nous assurer que les prélèvements successifs d'échantillon (environ 2 mL) ne dénaturent pas le milieu réactionnel. Pour répondre à cette interrogation, une campagne de deux expériences a été menée :

- pour la première expérience, la cinétique est étudiée sur deux mélanges distincts afin de limiter la prise d'échantillons sur un même lot. Seulement trois prélèvements sont réalisés sur le mélange 1, à 5, 15 et 30 min de réaction et trois prélèvements sur le

mélange 2, à 30, 60 et 120 min. La composition du milieu à 30 min a été analysée dans les deux mélanges pour s'assurer de la répétabilité des essais.

- pour la seconde expérience, la cinétique est étudiée en prélevant les échantillons sur un seul lot. Les résultats des deux essais sont alors comparés.

D'après la Figure 17a, la quantification de fructose est similaire pour le point répété à 30 min. Les expériences sont reproductibles. La Figure 17b ne montre pas de différences notables entre l'expérience 1 et l'expérience 2. Par conséquent, la suite de notre étude sera réalisée sur un seul mélange. Enfin, nous observons également que le prélèvement de 6 échantillons ne dénature pas la quantité de DAF dans le milieu (Figure 17c).

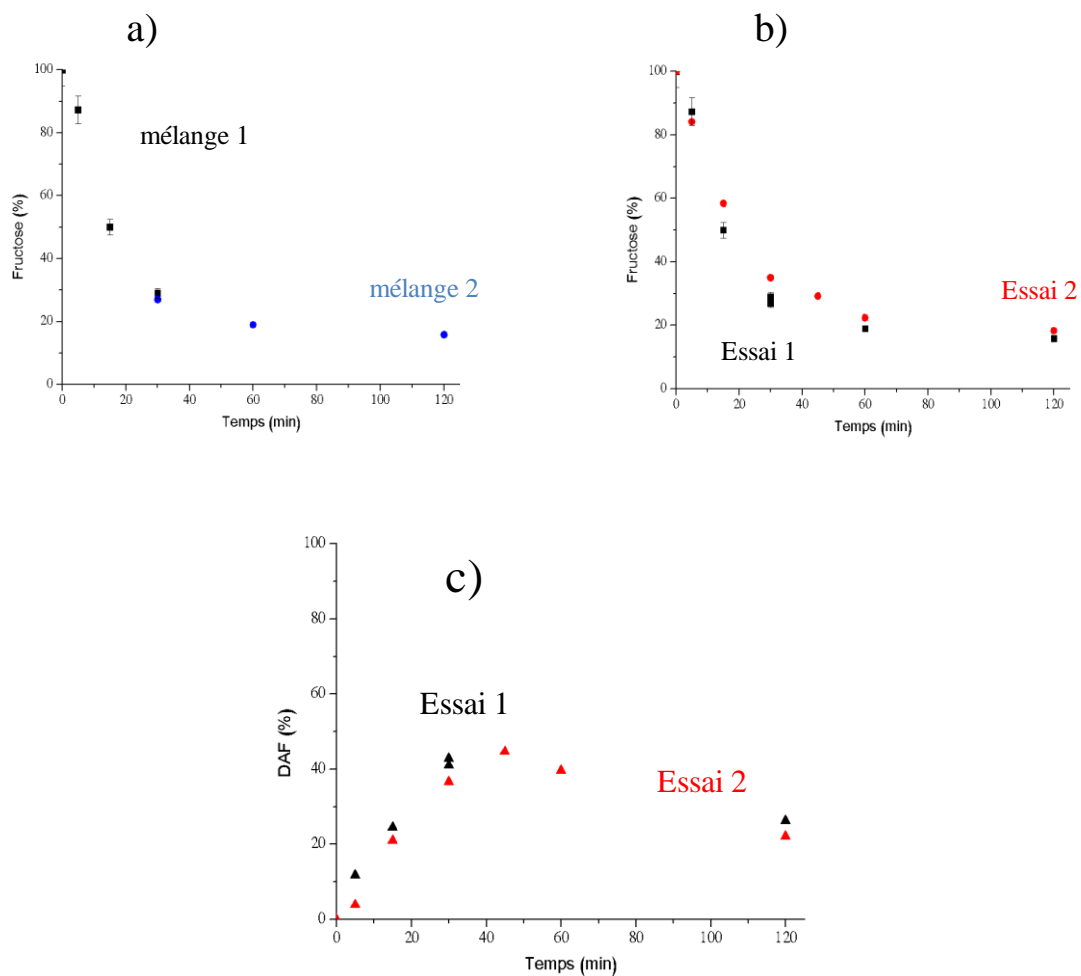


Figure 17 : Etude préliminaire pour vérifier la répétabilité des expérience : a) essai réalisé sur deux mélanges (dégradation du fructose), b) comparaison des essais (dégradation du fructose) et c) comparaison des essais (évolution DAF).

4.1.2 Exploitation des résultats

Le chromatogramme de la figure 18 détaille la présence des DAF à 60 min. A partir des aires des différents pics, tous les DAF peuvent être quantifiés.

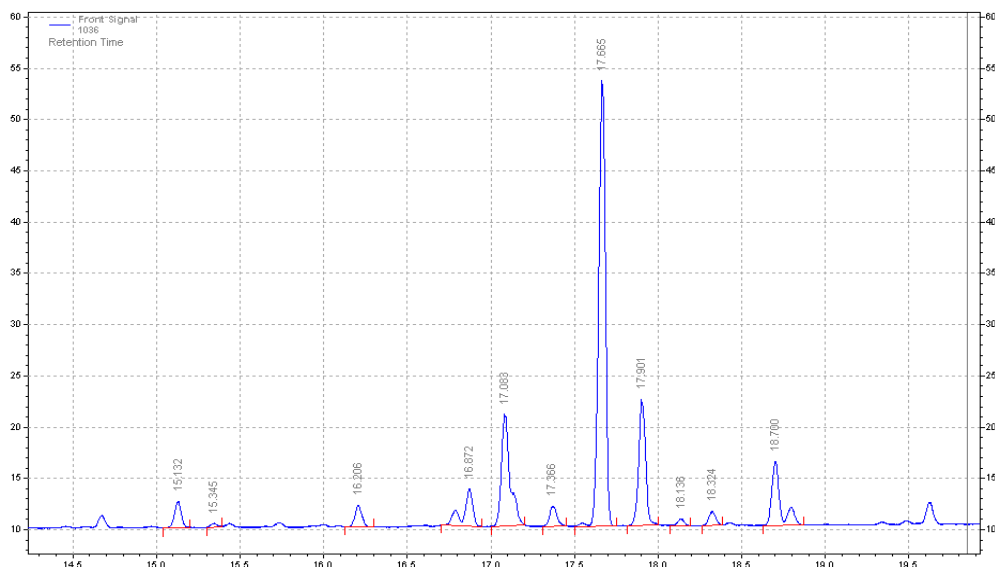


Figure 18 : Chromatogramme représentant l'essai de référence à 60 min.

Les résultats sont présentés dans le tableau 10. L'échantillon analysé a été prélevé à 60 min. il contient 48% de DAF et 52% de fructose.

Tableau 10 : Quantification des DAF pour l'essai de référence à 60 min.

| DAF | 1 | 2 | 3 | 4 | 5+6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 |
|-----|------|------|------|------|------|------|---|-------|------|------|------|------|------|
| % | 1,58 | 0,48 | 1,19 | 2,00 | 6,91 | 1,76 | - | 19,53 | 8,32 | 0,47 | 0,83 | 3,62 | 1,19 |

4.2 Proposition d'un modèle

Il existe très peu d'informations traitant de la cinétique de réaction du procédé de caramélisation riche en DAF. Un mécanisme complet pour décrire la dégradation du fructose comprend plusieurs réactions (environ 100) et plusieurs voies (Ted Joseph, 1999). Nous pouvons cependant proposer un mécanisme simplifié pour décrire la dégradation du fructose faisant apparaître des DAF (voie A) et des sous-produits (SP1) tels que le HMF, le maltol ou l'acide formique (voie B). Enfin, les DAF peuvent être consommés (voie C) pour donner des

sous-produits (SP2) tels que des glycosyl-DAF ou des fructo-ologosacharides. Le schéma est détaillé dans la figure 19.

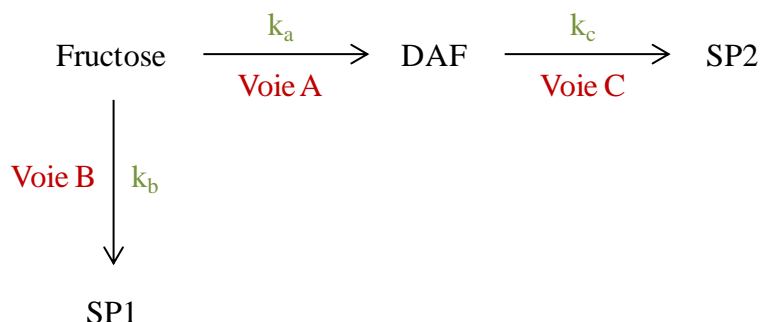


Figure 19 : Mécanisme simplifié proposé pour cette étude.

Ce mécanisme nous permettra d'évaluer les profils cinétiques de réaction en fonction des facteurs étudiés et de calculer les coefficients cinétiques de disparition du fructose et de production de DAF par modélisation.

4.2.1 Etude de la dégradation des DAF (voie C)

Ted Joseph (1999) a étudié la dégradation des DAF formés à partir d'inuline. Ils ont observé que la vitesse de consommation dépend du type de DAF présents dans le milieu. D'après leurs études, les DAF 2, 3, 5, 6, 7, 9, 11, 13 et 14 se dégradent selon une cinétique de premier ordre. Les cinq autres (1, 4, 8, 10 et 12) suivent une voie différente imposée par une cinétique de deuxième ordre. Cette différence est liée à la structure chimique et à la stabilité thermique des composés. Dans ce travail, pour déterminer l'ordre de réaction qui caractérise la réaction de dégradation des DAF, nous avons déterminé les pourcentages de DAF qui suivent chacune des deux voies (tableau 11). Cette opération a été réalisée dès lors que l'on commence à observer la disparition des DAF (60 min).

Tableau 11 : Proportion de DAF à 60 min classés par leurs cinétiques de dégradation.

| | Ordre 1 | Ordre 2 |
|-------|------------------------------------|-----------------------|
| | DAF 2, 3, 5, 6, 7, 9, 11, 13 et 14 | DAF 1, 4, 8, 10 et 12 |
| Total | 73,4% | 26,6% |

Les DAF, dont la cinétique de dégradation est d'ordre 1, sont majoritaires (73,4% contre 26,6%). Par ailleurs, nous pouvons généraliser cette proportion à l'ensemble des essais que nous avons réalisés. Par conséquent, dans notre étude, nous allons considérer que la dégradation (voie C) de l'ensemble des DAF suit majoritairement une cinétique d'ordre 1, le but de cette étude étant de modéliser une tendance.

4.2.2 Etude de la dégradation du fructose (voies A et B)

Pour déterminer les ordres de réaction qui décrivent les données expérimentales, nous avons proposé différentes configurations. Les ordres de réaction des voies A et B sont développés dans le tableau 12. L'ordre de réaction de la voie C est maintenu à 1.

Tableau 12 : Équations de réactions considérées pour différents ordres de réaction dans la réaction de caramélisation.

| | Voie A | Voie B | Voie C |
|-------------------|---------|---------|---------|
| Configuration I | Ordre 1 | Ordre 1 | Ordre 1 |
| Configuration II | Ordre 1 | Ordre 2 | Ordre 1 |
| Configuration III | Ordre 2 | Ordre 1 | Ordre 1 |
| Configuration IV | Ordre 2 | Ordre 2 | Ordre 1 |

Nous avons pris en compte les considérations des divers travaux issus de la littérature. La conversion du fructose en DAF est généralement décrite par une réaction de deuxième ordre. Néanmoins, des études portant sur la production et la disparition de DAF sont traitées comme une suite de deux réactions d'ordre 1 (Asghari et Yoshida, 2007 ; Chu et Berglund, 1990 ; Ted Joseph, 1999).

La conversion du fructose en sous-produits est modélisée par des réactions de premier ordre ou de deuxième ordre. En effet, les divers auteurs qui ont étudié la dégradation du fructose en milieu acide ont observé une cinétique d'ordre 1 pour la formation de HMF (Fachri *et al.*, 2015) et une cinétique d'ordre 2 pour la formation d'acide formique (Toftgaard Pedersen *et al.*, 2015).

Les paramètres cinétiques sont déterminés par Polymath. Cet outil permet de résoudre des équations différentielles non linéaires par itération. Néanmoins, une partie des données est calculée par Kaleidagraph, un logiciel de régression non linéaire.

4.2.2.1 Configuration I

Dans cette configuration, toutes les réactions sont considérées d'ordre 1 (figure 20).

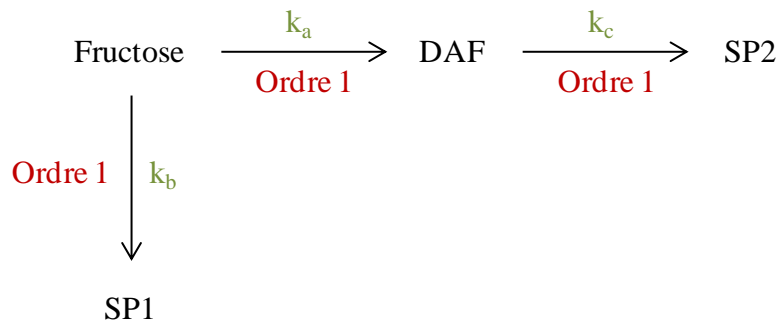


Figure 20 : Mécanisme simplifié proposé pour la configuration I.

Les données expérimentales sont modélisées par les équations de vitesse données par les équations 13 et 14 :

Équation 13

Équation 14

Le premier paramètre à déterminer à partir du logiciel Kaleidagraph est k_{obs} . Ce paramètre est la somme des coefficients k_a et k_b , impliqués dans la conversion du fructose. Ce logiciel permet de résoudre des équations sous la forme linéarisée (équation 15) :

Équation 15

Les résultats donnent une valeur de $0,030 \text{ s}^{-1}$ mais Kaleidagraph ne donne aucune indication sur les valeurs propres de k_a et k_b . Par conséquent, pour le calcul de ces coefficients, nous avons utilisé le logiciel Polymath. Ce dernier est un logiciel de techniques d'analyses numériques pour la résolution des équations linéaires ou non linéaires et des systèmes d'équations différentielles ordinaires sous forme graphique. Il permet de résoudre le système d'équations composé des équations 13 et 14. Pour résoudre un système de deux équations et trois inconnues, il est décidé de procéder par dichotomie. Les valeurs calculées donnent : $k_a = 0,030 \text{ s}^{-1}$, $k_b = 1.10^{-6} \text{ s}^{-1}$ et $k_c = 0,015 \text{ s}^{-1}$.

D'après la figure 21, nous pouvons observer que ce mécanisme s'adapte bien aux données expérimentales pour la production et la disparition de DAF (figure 21, courbe rouge). Pour le fructose, les résultats sont plus contrastés. Jusqu'à 40 min, le modèle suit les points expérimentaux. Au-delà de 60 min, nous pouvons observer un décalage entre les données expérimentales et le modèle (figure 21, courbe noire).

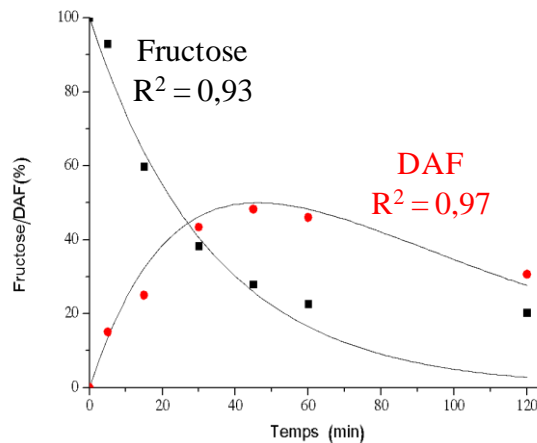


Figure 21 : Evolution des quantités de fructose et de DAF en fonction du temps (configuration I, essai de référence).

Plusieurs hypothèses peuvent expliquer cet écart :

- le mécanisme de réaction proposé est trop simplifié,
- les réactions sont décrites comme étant totales. Cependant, des études ont montré que certaines d'entre elles sont équilibrées (Asghari et Yoshida, 2007 ; Tang et Yu, 2014),
- les ordres de réactions proposés ne sont pas les bons.

Afin de répondre à ce dernier point, nous avons choisi d'étudier les autres configurations.

4.2.2.2 Configuration II

Dans cette nouvelle configuration, la voie A est considérée comme étant de premier ordre et la voie B comme étant de deuxième ordre (figure 22). Nous avons choisi de garder les hypothèses de Chu et Berglund (1990) et de modifier l'ordre de la réaction menant aux SP1.

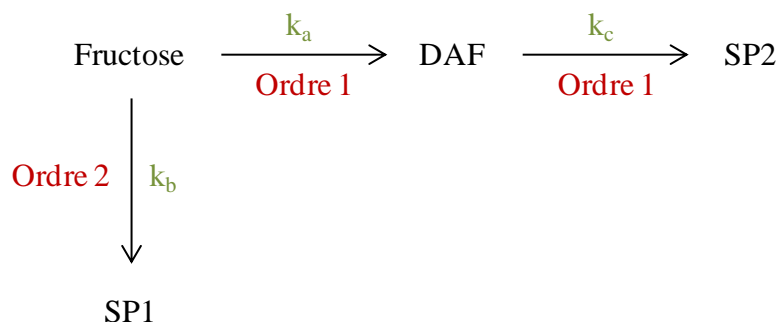


Figure 22 : Mécanisme simplifié proposé pour la configuration II.

Les données expérimentales sont modélisées par les équations de vitesse (équations 16 et 17) :

Équation 16

Équation 17

Dans un premier temps, nous avons tenté de calculer, à l'aide de Polymath, les valeurs de k_a et k_b par modélisation de la variation de concentration en fructose. En utilisant une méthode dichotomique, nous avons imposé des valeurs de k_a et k_b pour observer l'évolution de nos courbes théoriques.

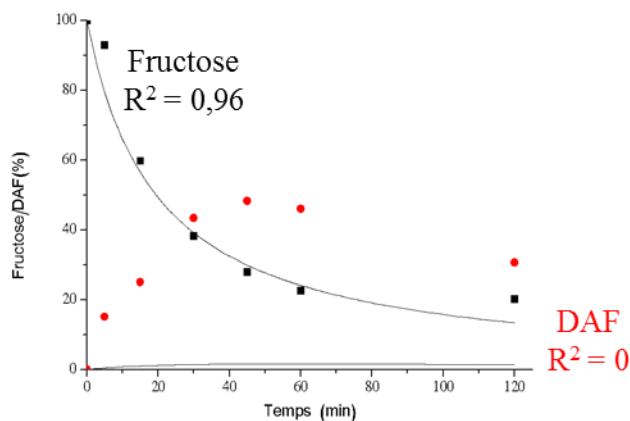


Figure 23 : Evolution des quantités de fructose et de DAF en fonction du temps (configuration II, modélisation par le fructose).

En décrivant la voie B par une cinétique d'ordre 2, nous observons que le modèle permet de décrire la consommation du fructose. Les valeurs données par le logiciel sont : $k_a = 0,001 \text{ s}^{-1}$ et $k_b = 0,0004 \text{ g.s}^{-1}$. La figure 23 (carrées noires) ne montre plus de décalage entre les données

expérimentales et le modèle. Nous pouvons conclure qu'une réaction d'ordre 2 intervient dans la dégradation du fructose.

A l'aide de Polymath, nous pouvons maintenant résoudre le système composé des équations 16 et 17. Les résultats montrent que, quelle que soit la valeur de k_c , la quantité de DAF théorique reste proche de zéro (figure 23, courbe représentant les ronds rouges). Dans cette configuration, l'importance de la formation de SP1 ne permet pas de générer assez de DAF pour modéliser les points expérimentaux.

4.2.2.3 Configuration III

Dans cette configuration, la voie A est considérée comme étant de deuxième ordre et la voie B comme étant de premier ordre (figure 24).

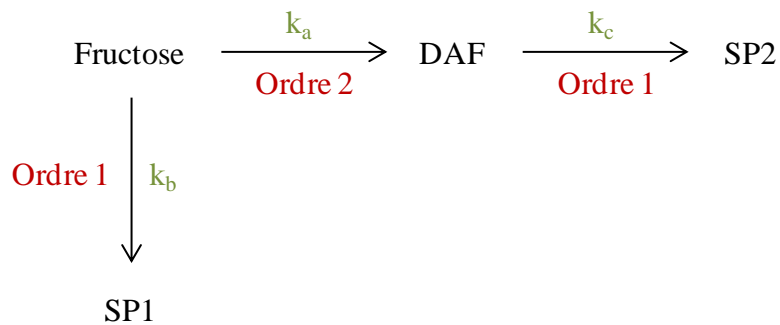


Figure 24 : Mécanisme simplifié proposé pour la configuration III.

Les données expérimentales sont modélisées par les équations de vitesse données par les équations 18 et 19 :

Équation 18

Équation 19

Cette configuration propose des résultats proches des données expérimentales pour décrire les deux produits (figure 25).

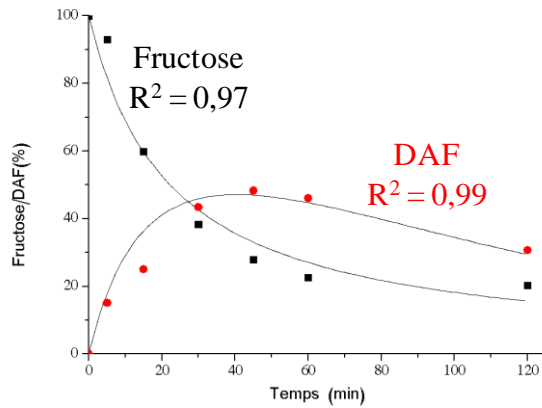


Figure 25 : Evolution des quantités de fructose et de DAF en fonction du temps (configuration III, essai de référence).

Les valeurs calculées pour les coefficients sont $k_a = 0,00045 \text{ g.s}^{-1}$; $k_b = 10^{-10} \text{ s}^{-1}$ et $k_c = 0,012 \text{ s}^{-1}$. La valeur de k_b est très faible. Un schéma simplifié pourrait être envisagé, ne tenant compte que de la voie A et de la voie C. Afin de vérifier la validité de cette configuration, nous avons tenté de modéliser un essai particulier (figure 26), réalisé à 80°C , 9:1 pour la proportion de fructose et $0,09 \text{ g/g}_{\text{mélange}}$ pour la résine.

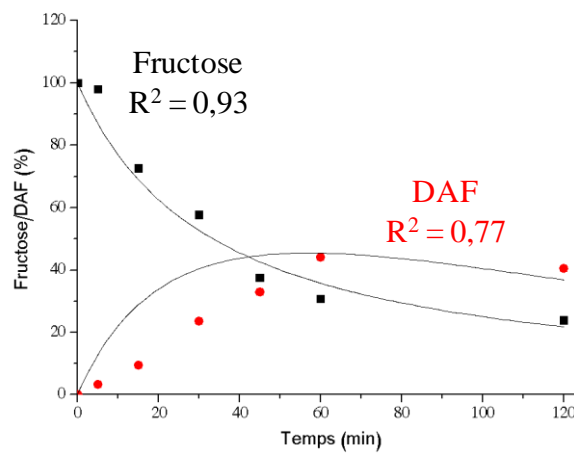


Figure 26 : Evolution des quantités de fructose et de DAF en fonction du temps (configuration III, essai réalisé à 80°C , fructose 9:1, résine $0,09 \text{ g/g}_{\text{mélange}}$).

Le logiciel a calculé les coefficients dont les valeurs sont les suivantes : $k_a = 0,0003 \text{ g.s}^{-1}$; $k_b = 7.10^{-10} \text{ s}^{-1}$; $k_c = 0,009 \text{ s}^{-1}$. De façon similaire à la configuration précédente, la valeur de k_b est très faible. Dans ce cas, bien que la consommation du fructose soit correctement modélisée, l'évolution de la quantité de DAF présente un décalage. Le coefficient de corrélation pour les

DAF est faible ($R^2 = 0,77$). En effet, comme la valeur de k_a est trop élevée, le modèle ne s'ajuste pas aux points expérimentaux. La voie B ne peut pas être négligée. Par conséquent, nous avons étudié une configuration où la voie B est d'ordre 2.

4.2.2.4 Configuration IV

Dans cette configuration, toutes les réactions sont considérées d'ordre 2 (figure 27).

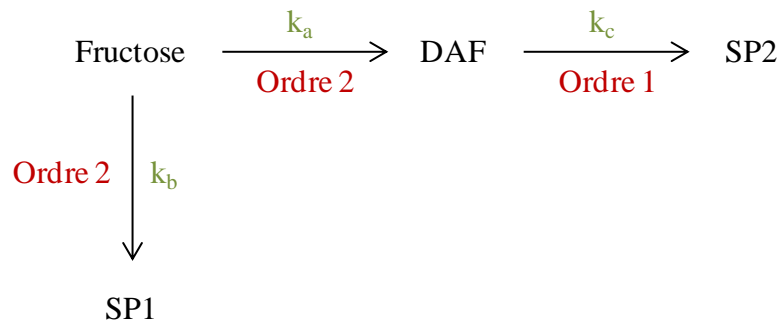


Figure 27 : Mécanisme simplifié pour la configuration IV.

Les données expérimentales sont modélisées par les équations de vitesse données par les équations 20 et 21 :

Équation 20

Équation 21

Le premier paramètre à déterminer est k_{obs} à partir de Kaleidagraph. La forme linéarisée de l'équation décrivant l'évolution de la concentration en fructose est développée dans l'équation 22.

Équation 22

Kaleidagraph a permis de calculer une valeur de k_{obs} de $0,00045 \text{ g.s}^{-1}$. Cette valeur permet d'ajuster les points expérimentaux décrivant la dégradation du fructose (figure 28). Le coefficient de corrélation est de 0,98.

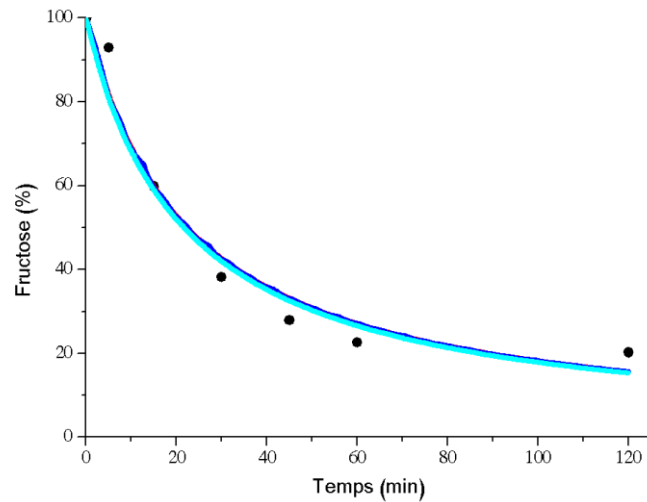


Figure 28 : Evolution de la quantité de fructose de telle sorte que $k_a + k_b = k_{obs}$.

A l'aide de Polymath, nous pouvons désormais tester différentes valeurs de k_a , k_b et k_c afin d'adapter le modèle à l'ensemble des expériences. Pour cela, nous tentons de définir les coefficients k_a et k_c afin de modéliser les quantités de DAF. Cette modélisation se fait en deux temps. La première étape consiste à faire évoluer par dichotomie les valeurs du couple (k_a, k_b) afin de suivre les premiers points expérimentaux. Dans le même temps, la valeur de k_c est, pour le moment, arbitrairement imposée à 1.10^{-5} s^{-1} , c'est-à-dire que la voie C est négligée. Cette valeur est volontairement très inférieure k_{obs} de sorte qu'elle puisse être négligée. L'ensemble des résultats est reporté dans le tableau 13.

Tableau 13 : Variation de k_a et k_b pour décrire l'évolution des DAF.

| Itération | $k_{obs} [\text{g.s}^{-1}]$ | $k_a [\text{g.s}^{-1}]$ | $k_b [\text{g.s}^{-1}]$ | $k_c [\text{s}^{-1}]$ |
|-----------|-----------------------------|-------------------------|-------------------------|-----------------------|
| 1 | 0,00045 | 10^{-6} | 0,00045 | 0,00001 |
| 2 | 0,00045 | 0,000225 | 0,000225 | 0,00001 |
| 3 | 0,00045 | 0,00015 | 0,0003 | 0,00001 |
| 4 | 0,00045 | 0,0003 | 0,00015 | 0,00001 |
| 5 | 0,00045 | 0,00045 | 10^{-6} | 0,00001 |

Les résultats sont représentés sous une forme graphique par l'intermédiaire du logiciel Polymath. La figure 29 montre un exemple de résultats obtenus à l'aide de la méthode itérative, pour la détermination de k_a et k_b .

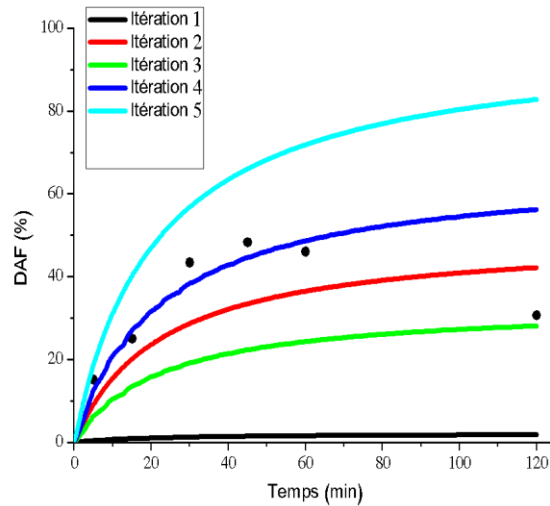


Figure 29 : Exemple de résultats obtenus à l'aide de Polymath : effet de k_a et k_b sur le modèle.

Étant donné que la réaction de dégradation des DAF est pour le moment négligée, les courbes qui présentent une quantification théorique inférieure à la quantification expérimentale des DAF sont éliminées. Nous pouvons alors éliminer les itérations 1, 2 et 3 de la figure 29. Par conséquent, les itérations 4 et 5 semblent être les plus adaptées à ce système. Cependant, lorsque la voie C n'est plus négligée ($k_c > 1.10^{-5} \text{ s}^{-1}$), seuls les résultats issus de l'itération 5 peuvent modéliser l'évolution expérimentale de la quantité de DAF. Nous avons fait varier k_c de 0,0001 à $0,012 \text{ s}^{-1}$ en conservant $k_a = 0,00045 \text{ g.s}^{-1}$ et $k_b = 0 \text{ g.s}^{-1}$ (tableau 14).

Tableau 14 : Variation de k_c pour décrire l'évolution des DAF.

| Itération | $k_{obs} [\text{g.s}^{-1}]$ | $k_a [\text{g.s}^{-1}]$ | $k_b [\text{g.s}^{-1}]$ | $k_c [\text{s}^{-1}]$ |
|-----------|-----------------------------|-------------------------|-------------------------|-----------------------|
| 5 | 0,00045 | 0,00045 | 10^{-6} | 0,00001 |
| 6 | 0,00045 | 0,00045 | 10^{-6} | 0,001 |
| 7 | 0,00045 | 0,00045 | 10^{-6} | 0,005 |
| 8 | 0,00045 | 0,00045 | 10^{-6} | 0,01 |
| 9 | 0,00045 | 0,00045 | 10^{-6} | 0,012 |

La figure 30 montre le profil des réponses, calculées à l'aide du logiciel Polymath, pour les itérations du tableau 14.

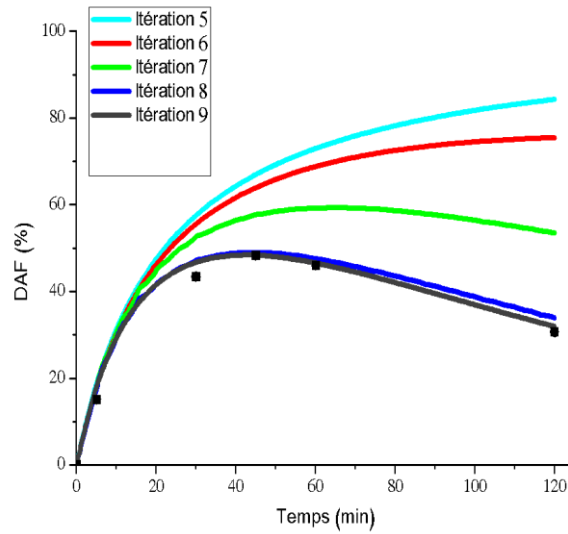


Figure 30 : Effet de k_c sur le modèle d'évolution des DAF.

On s'aperçoit que les coefficients les plus adaptés à ce cas sont : $k_a = 0,00045 \text{ g.s}^{-1}$ et $k_b = 10^{-6} \text{ g.s}^{-1}$. Cette méthode de calcul par itérations est appliquée afin de juger la sensibilité de chacun des effets étudiés. Cette configuration permet d'ajuster l'ensemble des points expérimentaux. Elle s'adapte bien aux conditions de référence (figure 31) avec un coefficient de corrélation égal à 0,96.

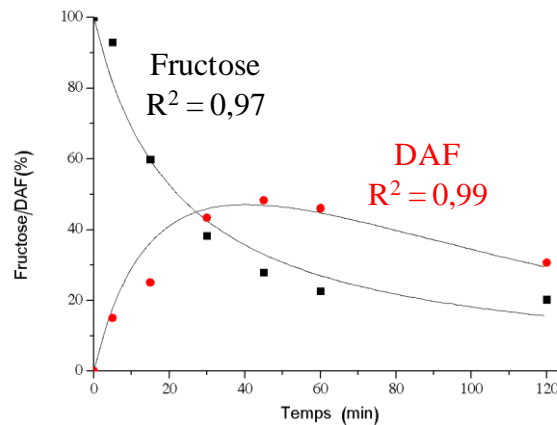


Figure 31 : Evolution des quantités de fructose et de DAF en fonction du temps (configuration IV, essai de référence).

La configuration IV permet également de traiter l'ensemble des essais qui ont été réalisés avec de meilleurs coefficients de corrélation que pour la configuration III. La figure 32 donne

les résultats obtenus pour l'essai réalisé à 80°C avec une proportion de fructose de 9:1 et une quantité de résine de 0,09 g/g_{mélange}.

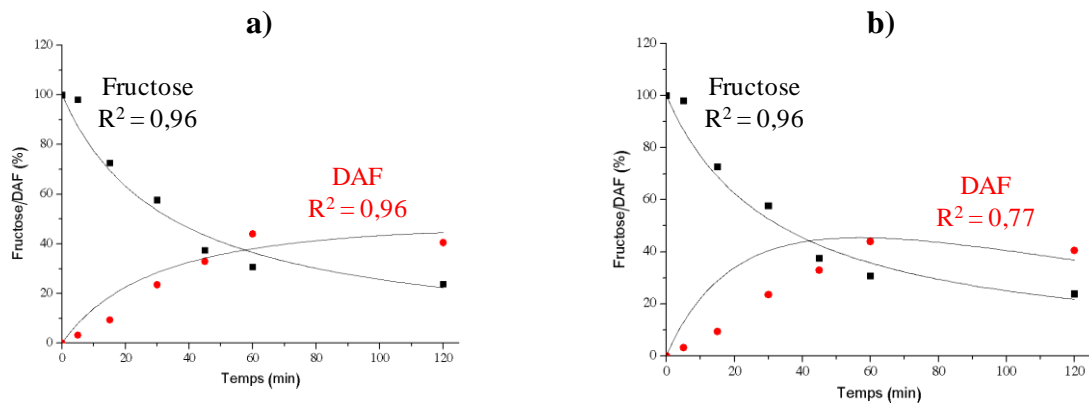


Figure 32 : Evolution des quantités de fructose et de DAF en fonction du temps (essai réalisé à 80°C, fructose 9:1, résine 0,09 g/g_{mélange}).

Lorsque l'on compare la modélisation issue de la configuration IV et celle issue de la configuration III (figure 32), nous observons que le coefficient de corrélation calculé pour la modélisation des DAF est bien meilleur. Pour la configuration IV, $R^2 = 0,96$ alors que pour la configuration III, $R^2 = 0,77$.

4.2.3 Conclusion

Un mécanisme simplifié décrivant la réaction de caramélisation a été proposé, reposant sur trois réactions. Pour valider cette proposition, il était nécessaire de définir un ordre de réaction pour les voies A, B et C. En ce qui concerne les voies A et B, des ordres de réaction, respectivement de 1 et 2, ont été testés. Toutes les combinaisons ont été testées. L'ordre de la réaction de la voie C a été déterminé à partir des données de la littérature. Ces données tiennent compte de la composition et de la quantité des DAF produits lors de la réaction. En conclusion de cette étude, nous avons déterminé les ordres de réaction suivants :

- voies A : ordre 2,
- voies B : ordre 2,
- voies C : ordre 1.

Par conséquent, nous avons proposé les équations de vitesse suivantes :

Il faut noter que la voie B est peu prépondérante en comparaison avec la voie A qui correspond à la formation de DAF. Cependant, nous ne pouvons pas négliger l'existence d'une voie B afin d'ajuster correctement les données expérimentales au modèle établi.

4.3 Etude de l'influence des paramètres et détermination des coefficients cinétiques

Pour l'étude de l'influence des paramètres, les constantes cinétiques ont été déterminées par la méthode itérative déjà décrite précédemment : k_{obs} est le premier paramètre déterminé par Kaleidagraph ; ce dernier ne permettant pas de résoudre les équations couplées, les coefficients cinétiques k_a , k_b et k_c sont ensuite calculés à l'aide du logiciel Polymath.

4.3.1 Effet de l'agitation

L'agitation joue un rôle très important dans les réactions chimiques. Une bonne agitation a pour but d'homogénéiser les milieux les plus visqueux et donc d'accélérer la vitesse de réaction. L'équipe de Garcia Fernandez, à Séville, suggère une agitation peu élevée, de l'ordre de 30-50 tr.min⁻¹ pour éviter de dégrader la résine qui entraîne une diminution de la réactivité. Pour cette étude, l'équipe de Séville utilise une agitation magnétique. Par ailleurs, Idri *et al.* (2013), ont obtenu de bons résultats (environ 50% de DAF) à l'échelle d'un litre à une vitesse d'agitation de 150 tr.min⁻¹. Bien que ce volume réactionnel soit plus élevé que celui de notre étude, l'agitation proposée est de même type (mécanique). L'évolution des coefficients cinétiques en fonction de la vitesse d'agitation est présentée dans le tableau 15.

Tableau 15 : Coefficients cinétiques obtenus en fonction de la vitesse d'agitation (90°C, fructose 9:1, résine 0,09 g/gmélange).

| Vitesse d'agitation [tr.min ⁻¹] | k_{obs} [g.s ⁻¹] | k_a [g.s ⁻¹] | k_b [g.s ⁻¹] | k_c [s ⁻¹] |
|--|-----------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-----------------------------|
| 150 | 0,00028 | 0,00016 | 0,00012 | 0,001 |
| 100 | 0,00028 | 0,00019 | 0,00009 | 0,003 |
| 50 | 0,00021 | 0,00015 | 0,00009 | 0,00004 |

Les valeurs calculées sont similaires pour les essais réalisés à des vitesses d'agitation de 100 et 150 tr.min⁻¹. A 50 tr.min⁻¹, une évolution de la valeur des coefficients calculés est observée. Elle se traduit surtout par une diminution de la valeur de k_c . Nous pouvons conclure que la

réaction de caramélisation n'est pas limitée par la diffusion au-dessus de 100 tr.min^{-1} , où la vitesse d'agitation n'a pas d'influence sur le rendement des produits et la conversion du fructose (figure 33).

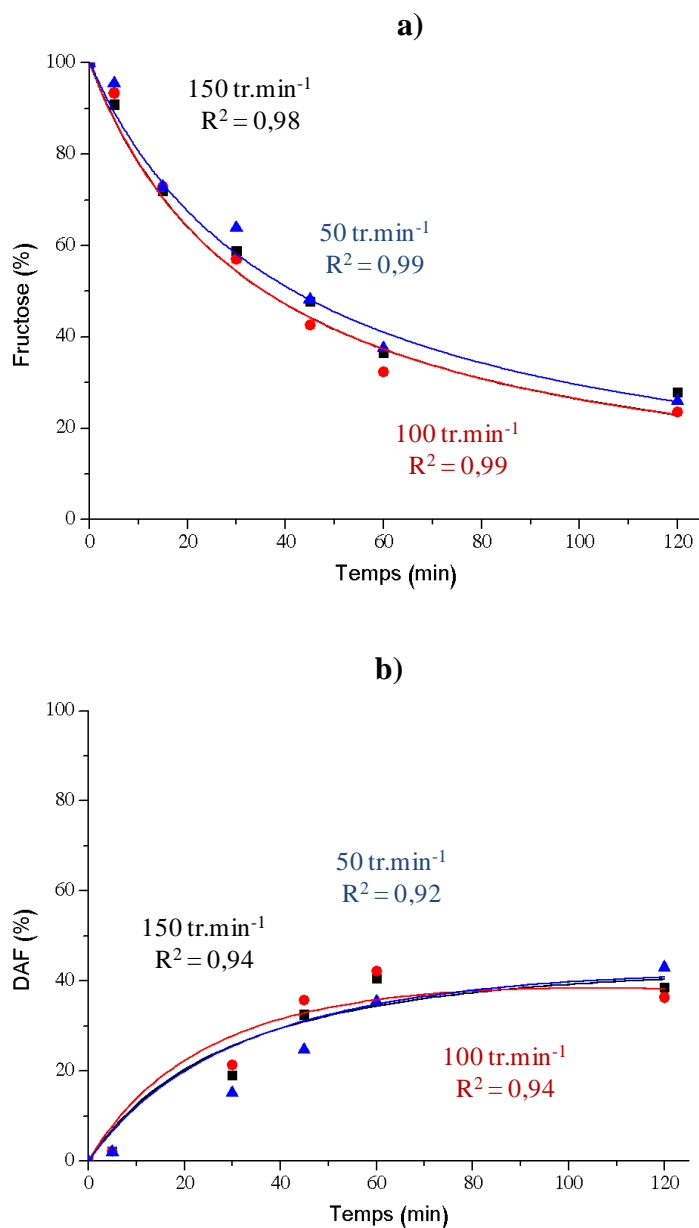


Figure 33 : Effet de l'agitation dans un réacteur de 100 mL : a) fructose, b) DAF.

Les coefficients de corrélation calculés sont satisfaisants. Par conséquent, nous pouvons étudier l'influence de la température et de la proportion de résine, en imposant une agitation mécanique de 150 tr.min^{-1} .

4.3.2 Effet de la proportion de fructose

Cette campagne d'essais présente l'influence du titre massique sur la vitesse de disparition du fructose et la vitesse de production de DAF. Les titres massiques en fructose étudiés sont de 0,9, 0,8 et 0,7. Les résultats sont donnés dans le tableau 16. Ils montrent que k_a reste du même ordre de grandeur pour toutes les conditions étudiées et que les valeurs obtenues pour les coefficients k_b sont négligeables devant celles obtenues pour les coefficients k_a .

Tableau 16 : Coefficients cinétiques en fonction de la proportion de fructose.

| | k_{obs} [g.s ⁻¹] | k_a [g.s ⁻¹] | k_b [g.s ⁻¹] | k_c [s ⁻¹] |
|-----|--------------------------------|----------------------------|----------------------------|--------------------------|
| 9:1 | 0,00045 | 0,00045 | 10 ⁻⁶ | 0,012 |
| 8:2 | 0,00047 | 0,00047 | 0,00001 | 0,014 |
| 7:3 | 0,00047 | 0,00047 | 10 ⁻¹⁰ | 0,017 |

L'essai à 7:3 montre que la concentration de fructose est plus élevée à la fin de la réaction (33% contre 20% dans les deux autres cas). Par ailleurs, cet essai n'est pas correctement modélisé (figure 34). La faible concentration du milieu pourrait expliquer ce changement de réactivité.

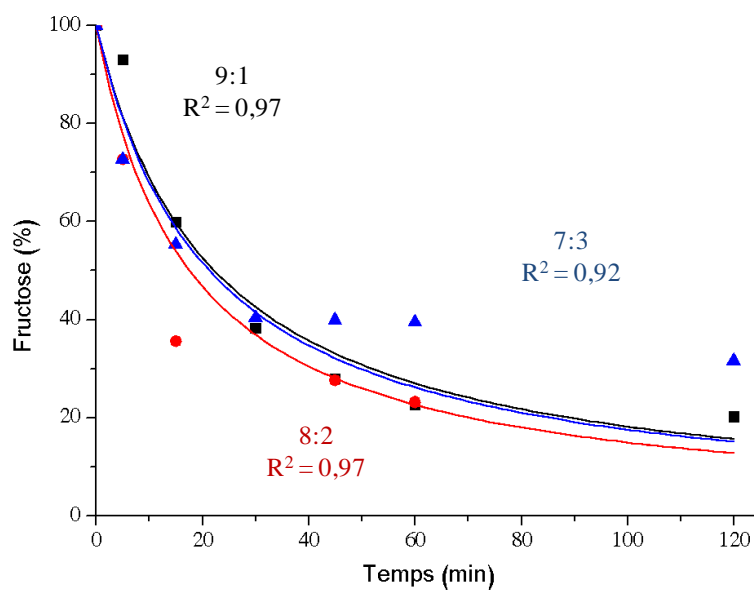


Figure 34 : Effet de la proportion de fructose initial sur la dégradation de fructose.

Pour des milieux moins concentrés, la vitesse de réaction diminue. Cependant, certains auteurs (Moore, 1972 ; Uedaria, 1970 ; Watanabe, 1978) démontrent que le rendement diminue pour des concentrations en réactif trop importantes. Cette observation est liée à une viscosité trop élevée du milieu réactionnel qui cause des problèmes de diffusivité. Par conséquent, les conditions rhéologiques du milieu ont une influence sur la cinétique du système.

Les travaux menés par Chu et Berglund (1990), portant sur la formation de DAF par cristallisation, ont montré que la vitesse de formation diminue avec l'augmentation de la proportion en fructose pour des titres massiques compris entre 80 et 92%. Cet effet est lié à la diffusion, étape limitante dans des solutions hautement concentrées. Au regard des valeurs de k_a (tableau 16), ce phénomène n'est pas observé dans notre étude. Ainsi, le système mis en place lors de notre étude permet de nous affranchir des problèmes liés à la diffusion dans ces conditions.

D'après la figure 35, la production de DAF est plus importante pour la proportion (9:1) que pour les autres proportions (48% pour la proportion 9:1, 43% pour la proportion 7:3 et 38% pour la proportion 8:2). Ces résultats sont en accord avec les travaux de Rubio-Castillo (2004) qui indiquent qu'une augmentation de la concentration en fructose favorise la production des DAF.

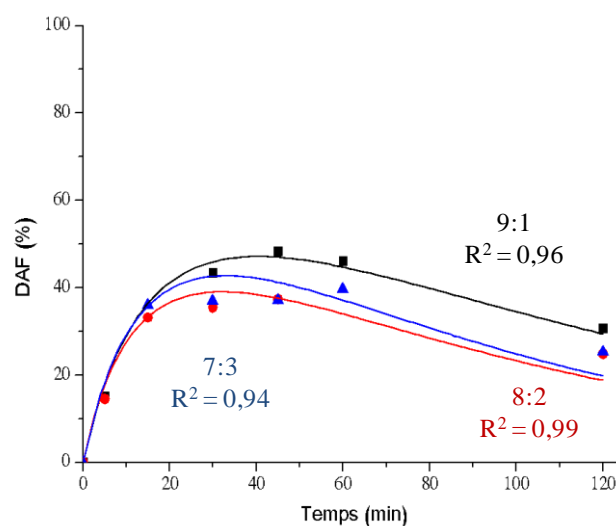


Figure 35 : Effet de la proportion de fructose initial sur l'évolution des DAF.

4.3.3 Effet de la température

Les travaux antérieurs du laboratoire ont permis d'établir une plage de température de travail comprise entre 70 et 90°C pour la production de caramel riche en DAF (Idri, 2010). De son côté, l'équipe de l'Institut de Recherches Chimiques (CSIC – Université de Séville) a démontré que la transformation du sirop de fructose en caramel n'était pas possible à une température inférieure à 50°C, et, qu'à partir de 100°C, la production de fraction volatile et de polymères fortement colorés (mélanoidines) était largement favorisée. Pour cette campagne menée sur l'effet de la température du milieu, nous avons observé que ce paramètre est un facteur très influent (tableau 17).

Tableau 17 : Coefficients cinétiques en fonction de la température.

| | k_{obs} [g.s ⁻¹] | k_a [g.s ⁻¹] | k_b [g.s ⁻¹] | k_c [s ⁻¹] |
|------|--------------------------------|----------------------------|----------------------------|--------------------------|
| 90°C | 0,00045 | 0,00045 | 10 ⁻⁶ | 0,012 |
| 80°C | 0,00031 | 0,00018 | 0,00013 | 0,0009 |
| 70°C | 0,00015 | 0,00007 | 0,00008 | 0,00001 |

Nous avons observé, qu'à la température de 90°C, la dégradation du fructose est totalement contrôlée par la production des DAF. Dans ce cas, on observe que la valeur de k_a , qui correspond à la réaction de production de DAF, est de 0,00045 g.s⁻¹. Dans ces conditions, la proportion de DAF atteint un maximum de 48% et la valeur de k_c est de 0,012 s⁻¹. Cette valeur est supérieure aux coefficients calculés à 70 et 80°C.

Pour toutes les températures, les profils de consommation du fructose suivent la même tendance. A 70 et 80°C, l'influence de la voie B n'est plus négligeable. En effet, la moitié du fructose est consommée pour la formation de SP1. Par conséquent, la teneur en DAF est beaucoup plus faible (figure 36).

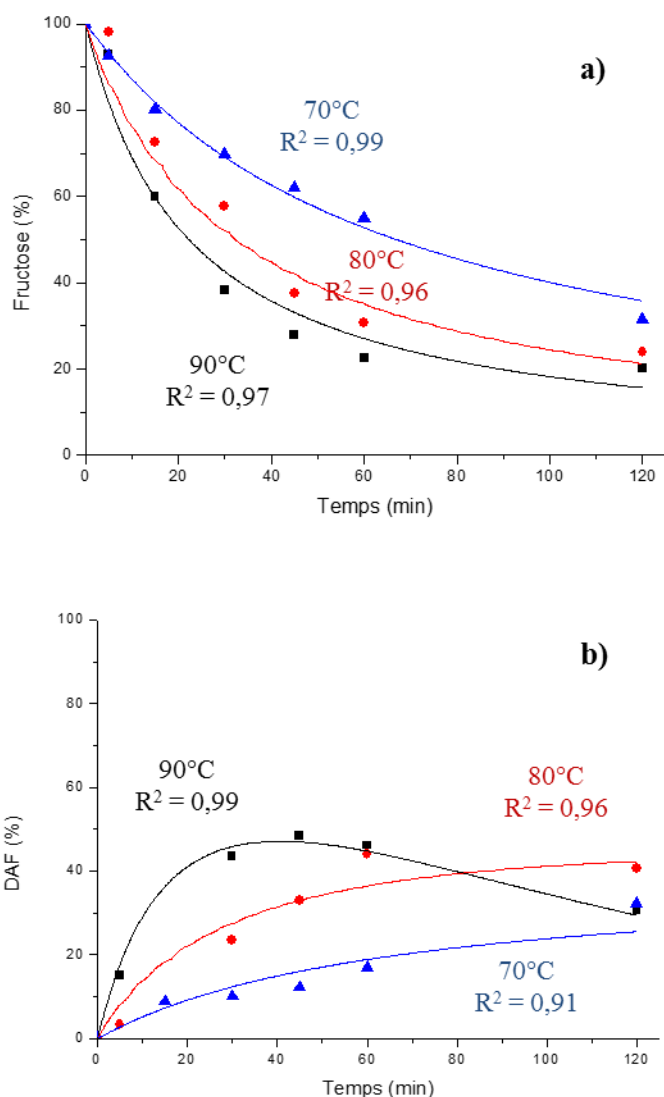


Figure 36 : Effet de la température : a) fructose, b) DAF.

Enfin, ces résultats sont en concordance avec les travaux de Rubio-Castillo (2004) qui a observé que l'augmentation de température, au-delà de 90°C, favorise la formation de HMF (voie B). Ses travaux montrent, plus précisément, que la formation de DAF est favorisée et la production de HMF minimisée lorsque la température n'excède pas 90°C.

Nous observons également que la voie C est favorisée avec l'augmentation de la température. La formation de DAF est favorisée et les temps de réaction sont plus courts lorsque la température augmente (production maximale de DAF : 32% à 120 min, 44% à 60 min et 48% à 45 min à respectivement 70, 80 et 90°C).

Enfin, la figure 37 représente la loi d'Arrhenius pour décrire la relation entre la température et le coefficient de vitesse. L'énergie d'activation calculée pour la réaction de dégradation du fructose est de 13,6 kcal.mol⁻¹. Cette valeur est similaire à celle calculée par Chu et Berglund (1990) pour la cristallisation du fructose.

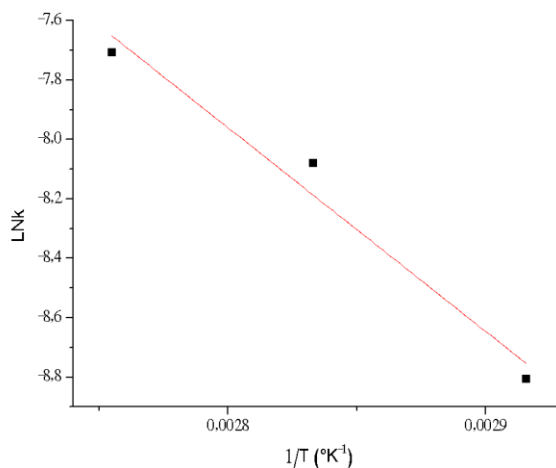


Figure 37 : Graphique d'Arrhenius pour la formation de DAF.

4.3.4 Effet de la proportion de résine

Les caramels riches en DAF sont produits par Suárez-Pereira *et al.* (2010) à partir de fructose, d'eau et de résine à raison de 0,18 g/g_{mélange}. L'influence de la proportion de résine sur la cinétique de disparition du fructose est notable (tableau 18). Plus la proportion est faible, plus la consommation du fructose est rapide et importante.

Tableau 18 : Coefficients cinétiques en fonction de la proportion de fructose.

| | k_{obs} [g.s ⁻¹] | k_a [g.s ⁻¹] | k_b [g.s ⁻¹] | k_c [s ⁻¹] |
|------|--------------------------------|----------------------------|----------------------------|--------------------------|
| 0,09 | 0,00063 | 0,00050 | 0,00013 | 0,015 |
| 0,18 | 0,00045 | 0,00045 | 10 ⁻⁶ | 0,012 |
| 0,27 | 0,00030 | 0,00023 | 0,00007 | 0,006 |

Cette tendance est traduite par les valeurs de k_{obs} . La vitesse de consommation du fructose est divisée par 2 lorsque l'on compare les résultats obtenus pour 0,09 g/g_{mélange} et 0,27 g/g_{mélange}. Les coefficients calculés sont respectivement de 0,00063 g.s⁻¹ et 0,00030 g.s⁻¹.

Les résultats de la figure 38 montrent que la production de DAF est également défavorisée avec l'augmentation du pourcentage de résine. Cette tendance pourrait être attribuée à la diminution du pH du milieu, liée à une présence plus importante de catalyseur acide. D'après les études de Chu et Berglund (1990), l'augmentation du pH diminue la production de DAF.

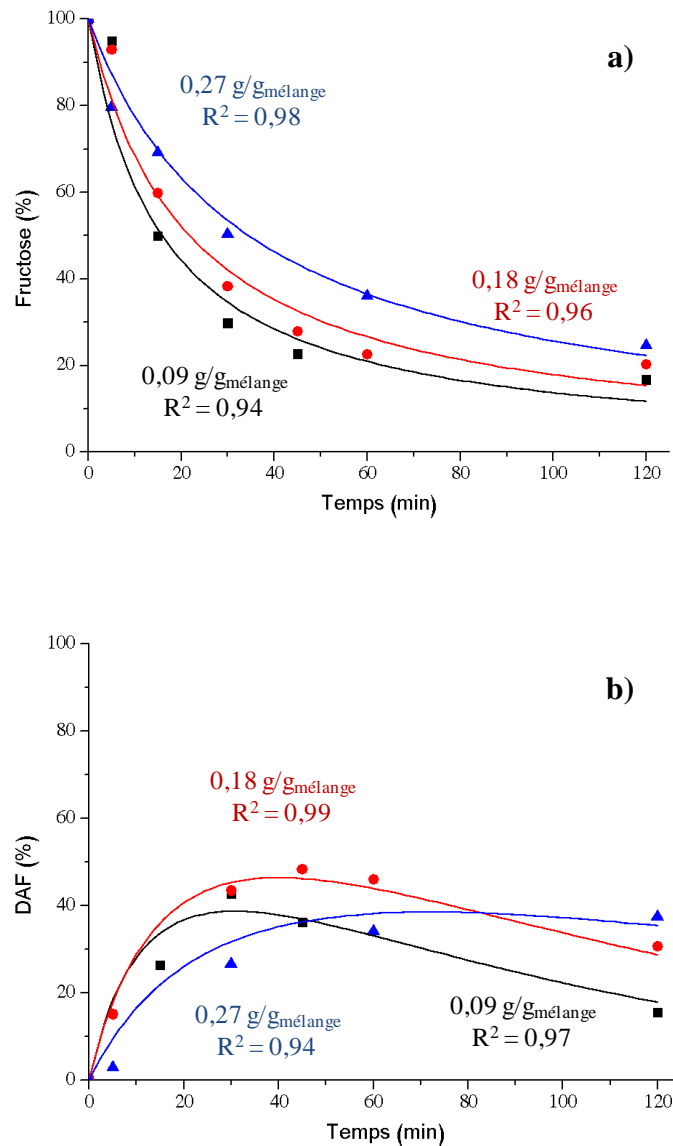


Figure 38 : Effet de la proportion de résine : a) fructose, b) DAF.

Ces conditions favorisent aussi les réactions de déshydratation pour la production d'acide lactique et de HMF (Asghari et Yoshida, 2007). Cependant, cette tendance n'est pas observée dans notre étude car k_b reste faible.

Enfin, une viscosité élevée défavorise la production de SP2 (tableau 19). Les valeurs de k_c sont de $0,015 \text{ g.s}^{-1}$, $0,012 \text{ g.s}^{-1}$ et $0,006 \text{ s}^{-1}$ pour des proportions de résines respectives de 0,09, 0,18 et 0,27 $\text{g/g}_{\text{mélange}}$.

Tableau 19 : Viscosité du sirop de fructose (7:1) + X% résine à 90°C.

| X [%] | 1 | 5 | 20 |
|-------------------|----|----|-----|
| Viscosité [mPa.s] | 43 | 55 | 859 |

Des études préliminaires ont mis en évidence que la viscosité du milieu est liée à la teneur en résine ; plus la teneur en résine est importante, plus la viscosité est importante (tableau 15). Par conséquent, une étude plus approfondie de ce paramètre physique est décrite dans le chapitre 3.

5. CONCLUSION

Afin de caractériser un procédé de synthèse de caramels prébiotiques catalysé par une résine échangeuse de cations, une étude de suivi cinétique a été menée. Elle repose sur l'influence de paramètres tels que la proportion de fructose, la température, la proportion de résine dans le milieu et la vitesse d'agitation. Les objectifs sont doubles : mesurer les effets de chacun et mesurer les paramètres cinétiques indispensables à l'extrapolation du procédé.

Cette étude a proposé un modèle mathématique pour décrire le procédé de caramélisation en phase hétérogène comme un système pseudo-homogène. Le procédé de caramélisation, qui est un procédé largement étudié, implique un ensemble de réactions multiples complexes, qui ne peut pas être étudié de façon indépendante. Néanmoins, le mécanisme réactionnel présenté dans cette partie a été largement simplifié afin de dégager un modèle traduisant une tendance cinétique.

Le modèle proposé pour décrire la consommation de fructose repose sur un modèle cinétique global d'ordre 2. Ce modèle met en évidence deux voies de consommation : une voie de génération de sous-produits comme le HMF, l'acide formique, l'acide lactique et une voie pour la production de DAF. L'évolution temporelle des DAF est modélisée par un système décrivant deux réactions successives : la production de DAF (réaction du deuxième ordre) et

la consommation de DAF (réaction du premier ordre). La seconde réaction a été déterminée à partir des DAF générés pendant la cinétique. Ce modèle permet une compréhension qualitative des phénomènes qui se produisent et une description quantitative de ces processus. Cet ensemble est traduit sous la forme de coefficients de vitesse. Même s'il ne peut pas fournir une description quantitative complète, ce modèle donne des informations sur la réaction de synthèse de caramélisation simplifiée car nous pouvons parfois négliger la valeur de la voie de production des sous-produits secondaires et prendre comme voie prédominante la production de DAF. La caractérisation du système à l'échelle laboratoire permet la compréhension de la réactivité du caramel en présence de résine alimentaire. Ainsi, une étude des propriétés physicochimiques du milieu réactionnel (viscosité et masse volumique) est présentée dans le chapitre suivant.

CHAPITRE 3

ETUDE DE LA RHEOLOGIE DES MELANGES MIS EN JEU LORS DE LA SYNTHESE DES CARAMELS PREBIOTIQUES

1. INTRODUCTION

Les produits alimentaires, naturels ou transformés, sont des fluides à rhéologie complexe. Dès qu'un produit est constitué de composés à fort poids moléculaire, sa rhéologie risque de devenir non-newtonienne et cette dernière influe sur les phénomènes de transfert ayant lieu au cours du procédé. Le développement de toute opération unitaire (opération de mélange, agitation, etc.) devient alors plus difficile car le caractère non newtonien des fluides ajoute une barrière de plus aux transferts de masse et d'énergie. L'agitation joue un rôle très important pour effectuer l'homogénéisation du mélange et favoriser le transfert de masse et de chaleur dans le système. Le mélange est nécessaire pour donner un mouvement au fluide afin d'assurer son renouvellement au contact d'un autre fluide, d'un gaz ou d'un solide. Dans la plupart des cas, l'opération de mélange est réalisée à l'aide d'un élément tournant fixé sur un arbre en rotation. Il existe une grande variété de modèles, chacun d'eux ayant un design adapté pour une application donnée. Ils sont classés en fonction de la direction du flux comme agitateurs axiaux, radiaux ou raclant (Xuereb et Poux, 2006).

Par exemple, dans les mélangeurs statiques, les phases circulent à co-courant. La caractéristique essentielle des mélangeurs est de favoriser l'homogénéité radiale des fluides tout en assurant un écoulement axial des phases en mode piston. Ainsi, il est impératif de définir l'hydrodynamique du système comme le type d'écoulement et les caractéristiques rhéologiques des fluides.

Pour développer un procédé industriel, il est nécessaire de définir les conditions d'opération déterminantes pour la mise en place d'une extrapolation. Cela implique de connaître les paramètres caractéristiques de l'agitation (nombre de puissance, nombre de Reynolds, taux de cisaillement, etc.) qui sont fonction de la viscosité et de la masse volumique du système.

2. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

La rhéologie est l'étude des changements de forme et de l'écoulement de la matière, comprenant l'élasticité, la viscosité et la plasticité. Elle permet de caractériser les écoulements d'un fluide ou les déformations d'un matériau sous l'action de contraintes. Ces déformations peuvent être proportionnelles aux contraintes ou proportionnelles aux vitesses de déformation.

C'est le cas des fluides newtoniens (ou idéaux) et non-newtoniens. D'un point de vue dynamique, les écoulements sont classés d'après la valeur du nombre de Reynolds (Dupuis et Wolff, 2008). Une des propriétés importantes de la rhéologie est la viscosité. Elle caractérise la résistance d'un fluide au glissement d'une couche par rapport à une autre ; elle est exprimée par un coefficient qui représente la contrainte de cisaillement nécessaire pour générer un gradient de vitesse de cisaillement.

Dans le cadre du développement d'un procédé industriel, il est nécessaire de redéfinir les conditions opératoires propres à l'extrapolation. Cela implique de connaître les paramètres caractéristiques de l'agitation (nombre de puissance, nombre de Reynolds, nombre de Weber, etc.), dont certains sont fonction de la viscosité et de la masse volumique du mélange réactionnel. De plus, la connaissance de ces données est indispensable pour initier des travaux de simulation numérique réalisée avec des logiciels de CFD.

Dans ce chapitre, nous étudierons deux des principaux paramètres rhéologiques nécessaires pour le dimensionnement des systèmes : la viscosité et la masse volumique. Pour cela il est essentiel de définir au préalable deux notions : le taux de cisaillement et le nombre de Reynolds.

2.1 Taux de cisaillement et nombre de Reynolds

2.1.1 Taux de cisaillement

La vitesse de cisaillement mesure l'effort de coupe appliqué au sein d'un fluide. Elle dépend de la contrainte de cisaillement et de la nature du fluide. On parle de cisaillement, quand les différentes parties d'un liquide qui s'écoule ne vont pas à la même vitesse, la différence de vitesse provoque un glissement entre les deux couches (Dupuis et Wolff, 2008). La contrainte de cisaillement, notée τ , est définie comme une pression appliquée parallèlement ou tangentiellement à une face du matériau. Elle s'oppose à la force de contrainte normale qui est appliquée perpendiculairement.

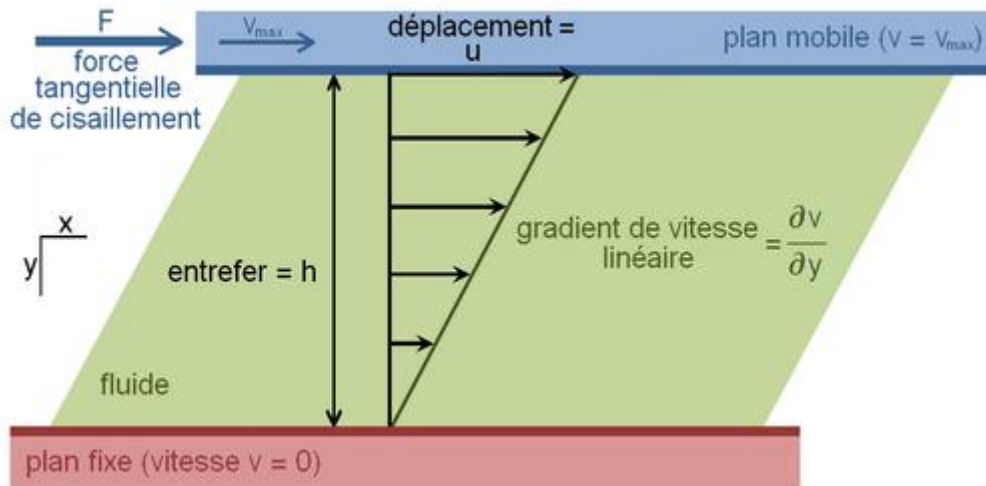


Figure 39 : Schéma représentatif du mouvement laminaire de cisaillement.

Au cours d'un mouvement, on considère que le matériau présente une structure en lamelles, en couches adjacentes. La contrainte est le rapport entre la force (F) nécessaire pour déplacer une couche supérieure et la zone de contact (A). Dans la figure 39, nous pouvons voir schématiquement le mouvement laminaire de cisaillement. Cette relation est donnée dans l'équation 23 :

$$\tau = \left(\frac{F}{A} \right) \quad \text{Équation 23}$$

Où :

τ : contrainte de cisaillement [Pa],

F : force nécessaire pour déplacer une couche supérieure [N],

A : zone de contact [m²].

Le taux de cisaillement appliqué sur un fluide est mis en relation avec la vitesse de mouvement (v) et la distance (h). Il est défini dans l'équation 24 :

$$\gamma = \left(\frac{v}{h} \right) \quad \text{Équation 24}$$

Où :

γ : taux de cisaillement [s⁻¹],

v : vitesse de mouvement [m.s⁻¹],

h : distance [m].

2.1.2 Nombre de Reynolds

Le principal critère qui permet de prédire la nature de l'écoulement est le nombre de Reynolds (Re). Selon la valeur de Re , on pourra distinguer trois régimes hydrodynamiques : laminaire, intermédiaire, turbulent. Les valeurs de transition varient en fonction du système étudié (Trambouze et Euzen, 2002). En général, lorsque $Re < 20$, le régime est laminaire et cela se traduit par l'absence de mouvement du fluide dans une direction différente de celle imposée par le mobile d'agitation. Le seul mélange qui puisse se faire entre les couches parallèles au courant est dû uniquement à la diffusion moléculaire et est indépendant de la puissance fournie qui, d'ailleurs, est dissipée sous forme de chaleur (Roustan *et al.*, 1999). Quand $Re > 10\ 000$, le régime est turbulent (Bird *et al.*, 2007). Il se caractérise par des mouvements dans toutes les directions et donc par un bon mélange des filets fluides. Lorsque Re est compris entre 20 et 10 000, le régime est intermédiaire et comprend les caractéristiques de chaque régime. L'équation 25 reprend la définition de base du nombre adimensionnel de Reynolds.

$$Re = \frac{vD\rho}{\eta} \quad \text{Équation 25}$$

Où :

ρ : masse volumique [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$],

η : viscosité [$\text{Pa}\cdot\text{s}$],

D : diamètre de la conduite [m],

v : vitesse d'écoulement [$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$].

2.1.3 La viscosité

2.1.3.1 Généralités

La viscosité est un des principaux paramètres mesurés lors de l'étude de l'écoulement de fluides. La viscosité caractérise l'aptitude d'un fluide à s'écouler. La mesure de viscosité sur un échantillon peut servir au contrôle de fabrication alors que la mesure continue permet d'en surveiller et réguler le processus.

La viscosité d'un fluide représente la résistance à la déformation sous l'effet d'un stress de cisaillement. Dans le système international d'unités, la viscosité dynamique s'exprime en Pascal-seconde ($\text{Pa}\cdot\text{s}$). C'est une grandeur qui est fonction de la nature du fluide et de la température. Il s'établit dans le fluide un état de mouvement tel que les couches qui se trouvent en contact avec les plaques ont la même vitesse qu'elles (adhérence) tandis que les

couches intermédiaires glissent les unes sur les autres avec des vitesses (v) proportionnelles à leur distance (y) à la plaque fixe (équation 26, Midoux, 1985).

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad \text{Équation 26}$$

Où :

η : viscosité dynamique [Pa.s],

τ : contrainte de cisaillement [Pa],

$\dot{\gamma}$: vitesse de cisaillement [s^{-1}].

Les fluides dits newtoniens vérifient l'équation 26, c'est-à-dire que leur viscosité est indépendante de la vitesse de cisaillement. Pour les autres fluides, dits non newtoniens, la viscosité varie en fonction de la vitesse de cisaillement. On parle alors de viscosité apparente (Dupuis et Wolff, 2008).

On est également souvent amené à introduire la viscosité cinématique, rapport de la viscosité dynamique à la masse volumique du fluide par l'équation 27.

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} \quad \text{Équation 27}$$

Où :

ν : viscosité cinématique [$m^2.s^{-1}$],

η : viscosité dynamique [Pa.s],

ρ : masse volumique [$kg.m^{-3}$].

Les paramètres dont dépend la viscosité des liquides et des pâtes sont les suivants : la température, la nature chimique, la concentration en soluté, le temps, la pression et la contrainte de cisaillement (Dupuis et Wolff, 2008).

2.1.3.2 Viscosité dans les aliments

Les propriétés d'écoulement des aliments sont déterminées dans l'industrie agroalimentaire pour divers objectifs :

- **Le contrôle de qualité** : pour évaluer les propriétés de la matière première jusqu'au produit fini à différentes étapes du procédé (Kramer et Twigg, 1966),
- **L'évaluation des attributs sensoriels** : pour déterminer quantitativement la qualité des attributs en fonction de la rhéologie (Szczeniak et Farkas, 1962),

- **La compréhension de la structure** : pour déterminer la configuration des constituants moléculaires (Sherman, 1970),
- **Les applications pour le génie de procédés** : pour concevoir le procédé, pour estimer les transferts de masse et de chaleur, etc. (Tiu et Boger, 1974).

Cependant, les aliments sont des matériaux complexes d'un point de vue structural et rhéologique. Dans de nombreux cas, ils sont constitués de mélanges de matières solides et de composants fluides (Finney, 1973). Lorsque la composition et/ou la structure de l'aliment est complexe, il existe des méthodes de calcul pour estimer la viscosité en fonction des propriétés de l'aliment. Néanmoins, ces méthodes ne peuvent être fiables que si elles sont en corrélation avec des mesures expérimentales (Tabilo-Munizaga et Barbosa-Cánovas, 2005).

Les techniques et les méthodes de mesures sont nombreuses dans la littérature. La mesure d'écoulement ou de cisaillement est réalisée avec des dispositifs, ayant des géométries spécifiques et diverses, tels que : les viscosimètres capillaires, à cylindres coaxiaux, cône-plan, plan-plan ou à chute de bille. Par ailleurs, les rhéomètres sont conçus pour la détermination des propriétés rhéologiques d'un matériau en termes de relation contrainte-déformation. Ils permettent la mesure de la viscosité absolue sur une gamme de valeurs de la vitesse de déformation, alors que les viscosimètres sont limités à quelques points de la courbe contrainte-vitesse de déformation (Dupuis, 2008). Ces appareils mettent en jeu des écoulements bien définis, utilisant généralement les géométries de cylindres coaxiaux, cône-plan ou plan-plan (Brodkey, 1995 ; Han *et al.*, 1975).

Parmi tous ces dispositifs, le viscosimètre rotatif mesure les actions mécaniques qui permettent de faire tourner une tige qui est en totale immersion dans un fluide. La résistance à l'écoulement augmente en fonction du diamètre de la tige. Le premier viscosimètre rotatif a été développé en 1966 pour contrôler la viscosité du chocolat dans l'industrie de la confiture (Beers Diamond Research Laboratory) (Kress-Rogers and Brimelow, 2001). Cet équipement a permis de suivre en ligne la viscosité de suspensions non-newtoniennes au cours du procédé de fabrication. Les principaux avantages de cet instrument sont l'absence de vibrations (stabilité dans la mesure) et une facilité de nettoyage. Cependant, ce type de viscosimètre n'est pas le plus apprécié dans l'industrie en raison de la présence d'un moteur encombrant qui ne permet pas de déplacer l'appareil facilement. Par ailleurs, avec ce système, il est difficile de caractériser les fluides à viscosité très élevée ou encore les produits fibreux. Néanmoins, ce type de dispositif est largement utilisé pour mesurer la viscosité de suspensions, d'émulsions et de solutions diphasiques, qu'elles soient de types newtoniens ou

non-newtoniens. Par exemple, il est rapporté dans la littérature par certains auteurs l'utilisation de ce type de viscosimètre pour la détermination de la viscosité dans des solutions avec des nanoparticules en suspension (Hemmat Esfe et Saedodin, 2014 ; Serebryakova *et al.*, 2015 ; Syzrantsev *et al.*, 2014). Le plus connu des viscosimètres rotatifs est le Brookfield. Cet appareil permet de réaliser des mesures rapides et peut être appliqué sur diverses variétés de fluide issues, par exemple, de l'industrie alimentaire, comme les sauces, les purées, le chocolat, l'amidon ou encore les agents gélifiants.

La viscosité peut être utilisée pour classifier le comportement de divers aliments. Dans les aliments de type newtonien, on peut trouver le lait, certains miels, les œufs, les solutions de sucres et le sirop de fructose (Rao, 2010). Un fluide est dit « newtonien » lorsque la viscosité ne dépend ni de la vitesse de cisaillement, ni du temps pendant lequel le liquide est cisailé. C'est typiquement le cas pour des fluides de faible poids moléculaire (masse molaire inférieure à $5000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) (Bird *et al.*, 2007). L'eau et l'huile d'olive sont d'autres exemples de fluides newtoniens. Au contraire, les fluides qui n'ont pas un comportement newtonien sont qualifiés de non-newtoniens. Il s'agit d'un liquide dont la viscosité peut varier en fonction de la contrainte mécanique qui lui est appliquée ou du temps pendant lequel est appliquée cette contrainte. Les fluides plastiques, par exemple, ont une structure en trois dimensions. Ils sont caractérisés par une contrainte de cisaillement, seuil en dessous duquel l'écoulement n'est pas possible. Les modèles les plus appliqués pour définir ce comportement sont les modèles de Bingham et de Herschel-Bulkley (Ahmed *et al.*, 2016). Certains aliments sous forme d'émulsion ou de crème sont dans cette catégorie.

Les aliments non-newtoniens peuvent être divisés en deux catégories suivant que leur viscosité est indépendante (rhéoépaississant et rhéofluidifiant) ou dépendante du temps (thixotrope et rhéopectique). Lorsque la température est constante, il est courant de chercher à savoir si la viscosité ne dépend que du taux de cisaillement ou si elle dépend également de la durée de cisaillement. Par ailleurs, les fluides qui ne sont sensibles qu'au taux de cisaillement peuvent être divisés en deux types :

- **rhéoépaississant** (ou dilatant) : Pryce-Jones (1953) a observé ce comportement dans le miel d'*Eucalyptus ficifolia*, *Eucalyptus eugenio des* et *Opuntia engelmanni*. Bagley et Christianson (1982) l'ont observé aussi dans les suspensions d'amidons cuits. Cependant les aliments de ce type sont rares (Tabilo-Munizaga et Barbosa-Cánovas, 2005).

- **rhéofluidifiant** (ou pseudo-plastique) : on y retrouve les jus concentrés, le chocolat fondu, la moutarde française, la purée de fruits et légumes, etc. Cependant, il n'est pas fréquent de trouver ce type de comportement rhéologique dans les aliments (Tabilo-Munizaga et Barbosa-Cánovas, 2005).

Enfin, les aliments non-newtoniens et dépendants du temps sont définis :

- **thixotrope** : la viscosité diminue avec le temps pour un taux de cisaillement fixe. Le comportement thixotrope est observé dans le lait concentré ou la mayonnaise (Tabilo-Munizaga et Barbosa-Cánovas, 2005).
- **rhéopectique** : la viscosité augmente avec le temps pour un taux de cisaillement fixe.

Finalement, un graphique représentant les différents comportements de ces fluides est présenté dans la figure 40.

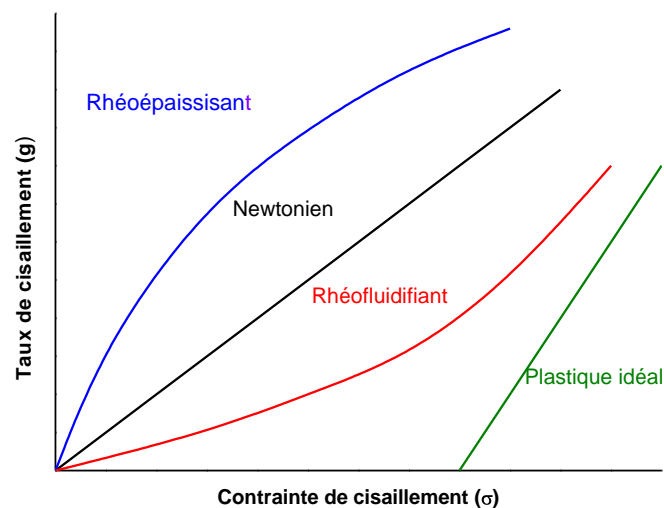


Figure 40 : Comportement rhéologique des différents fluides en fonction de la contrainte de cisaillement.

2.1.3.3 Viscosité dans les solutions de sucres

Il n'existe que peu d'informations sur les propriétés physicochimiques du fructose en solution. L'une d'entre elles traite des édulcorants élaborés à base de fructose et de glucose. Les études sont menées à partir de sirops de fructose commerciaux obtenus à partir de l'hydrolyse de l'amidon (HFCS 42 et HFCS 55) dont les teneurs en fructose sont respectivement de 42 et 55% (Erickson *et al.*, 1966). Ces sirops se comportent comme des fluides idéaux. Dans cette étude, les auteurs ont montré que la valeur de la viscosité des édulcorants dérivés de l'amidon

est principalement liée à la quantité des solides présents et, par conséquent, au pourcentage de saccharides présents. Les résultats de viscosité, pour les différents sirops étudiés, sont donc exprimés en fonction de la masse de solides secs. Les auteurs ont également mis en évidence une dépendance de la viscosité en fonction de la température et du dextrose équivalent. Ce dernier est une mesure du pouvoir réducteur résultant de l'hydrolyse de l'amidon. La référence est la valeur 100 pour l' α -D-glucose pur. Plus le dextrose équivalent est élevé, plus les sucres sont réducteurs, fermentescibles et ont un pouvoir sucrant élevé. Le tableau 20 montre les viscosités obtenues pour ces sirops de sucre en fonction des pourcentages en matières sèches, de la température et du dextrose équivalent. Ces valeurs pourront être comparées avec les résultats qui seront obtenus lors de notre étude.

On peut trouver des références dans la littérature qui expliquent la variation de la viscosité dans les dissolutions. Erickson *et al.*, en 1966, ont fait la remarque que pour une quantité de solides similaires, les édulcorants composés de chaînes de molécules longues et ramifiées ont une viscosité plus élevée que les édulcorants composés majoritairement de monosaccharides. Un peu plus tard, il a été admis que ce phénomène est attribué à la présence des liaisons hydrogènes (Erickson *et al.*, 1966). Ces assertions sont en partie représentées dans le tableau 20.

Tableau 20 : Viscosité (exprimée en mPa.s) des sirops de sucre en fonction des différents pourcentages de matières sèches et de température (Erickson *et al.*, 1966).

| Solides secs [%] | Température [°C] | Equivalent de dextrose | | | |
|---------------------|---------------------|------------------------|-----------|---------|---------|
| | | 35,4 | 42,9 | 53,7 | 75,4 |
| 85 | 15,6 | - | - | - | 457 000 |
| | 27,7 | 7 080 000 | 1 410 000 | 537 000 | 83 200 |
| | 37,8 | 1 000 000 | 227 000 | 85 200 | 17 000 |
| | 48,9 | 188 000 | 50 100 | 20 000 | 4270 |
| | 60,0 | 44 900 | 13 000 | 6310 | 1660 |
| | 71,1 | 13 000 | 5190 | 2290 | 589 |
| | 82,2 | 4420 | 1760 | 944 | 275 |
| 80 | 15,6 | - | 266 000 | 89 100 | 24 000 |
| | 27,7 | 126 000 | 59 600 | 17 800 | 4570 |
| | 37,8 | 29 900 | 15 000 | 5010 | 1550 |
| | 48,9 | 8910 | 4840 | 1800 | 603 |
| | 60,0 | 3350 | 1860 | 785 | 282 |
| | 71,1 | 1410 | 851 | 367 | 141 |
| | 82,2 | 687 | 386 | 196 | 76 |
| 75 | 15,6 | 39 800 | 18 200 | 7590 | 6030 |
| | 27,7 | 10 000 | 5390 | 2140 | 741 |
| | 37,8 | 3020 | 1880 | 807 | 331 |
| | 48,9 | 1260 | 817 | 372 | 159 |
| | 60,0 | 620 | 389 | 191 | 83 |
| | 71,1 | 325 | 197 | 103 | 48 |
| | 82,2 | 180 | 110 | 62 | 29 |

D'autres études montrent la variation de la viscosité dans les dissolutions en fonction de la concentration en fructose. Watanabe *et al.* (1978) ont reporté des valeurs de viscosité de fructose en solution. Les concentrations en fructose dans les sirops qui serviront à générer des DAF, sont comprises entre 30 et 90% en masse et les mesures s'effectuent à 60°C. A cette température, les auteurs ont montré qu'il y a une augmentation importante de la viscosité quand la concentration de fructose augmente de 70 à 90%. Une autre étude, réalisée par Flood *et al.* (1996), a mis en évidence l'influence de la concentration de fructose et de la

température sur la viscosité des mélanges fructose/éthanol/eau. Ils ont remarqué une forte évolution, non linéaire, de la viscosité en fonction de la teneur en fructose. Les auteurs attribuent ce phénomène à une solubilité élevée du fructose dans l'eau. Par ailleurs, une diminution de la viscosité est observée avec l'augmentation de la température, entre 30 et 50°C. Cependant, pour des solutions saturées de fructose dans des mélanges eau/éthanol, la viscosité augmente avec l'augmentation de la température.

Finalement, une des rares études sur la rhéologie et les propriétés thermiques des caramels a été faite par Ahmed *et al.* (2006). Ils ont observé des différences significatives dans le comportement rhéologique des différents caramels étudiés en fonction de leur nature et de leur composition. La nucléation et la croissance cinétique de formation des caramels ont également une influence sur la viscosité. Les résultats indiquent qu'il existe, une modification de la structure des caramels pendant le traitement thermique. Les caramels se comportent alors comme des liquides lorsque la température est supérieure à 80°C.

Les références présentes dans la littérature donnent une idée du comportement du sirop de fructose (matière première) en fonction des paramètres les plus influents comme la concentration en fructose et la température. Pour le cas du caramel, les études sont plus rares. Les résultats d'Ahmed *et al.* (2006) indiquent que le comportement rhéologique est influencé par la température, laquelle provoque des changements dans la structure des caramels synthétisés.

Le deuxième chapitre de cette étude a mentionné que la réaction de caramélisation peut être sujette à des problèmes de diffusivité liée aux viscosités élevées du système. La connaissance des données rhéologiques des fluides sur lesquels nous travaillons est donc indispensable pour optimiser les vitesses de réaction et pouvoir ensuite extrapoler le procédé à une échelle supérieure.

2.2 Masse volumique

Les techniques développées pour la mesure de la masse volumique sont des méthodes qui permettent la mesure du volume et de la masse avec différentes précisions. Pour les liquides, les principales techniques de mesure sont montrées dans le tableau 21. La méthode la plus développée reste le pycnomètre qui est une fiole jaugée permettant de peser la masse exacte correspondant à un volume connu de liquide.

Tableau 21 : Les principales techniques de mesures de masse volumique (Scotto et Pitre, 2008).

| Méthode | Principe |
|-----------------------|--|
| Balance hydrostatique | La mesure est basée sur le principe d'Archimède : un corps de volume connu est suspendu au plateau d'une balance de précision. Le corps est immergé dans le liquide à mesurer qui est porté à une température stable de référence. |
| Pycnomètre | Il comprend essentiellement un récipient en verre de volume connu. Ce dernier est rempli avec le produit à mesurer. L'ensemble est alors immergé dans un bain thermostaté et le volume de liquide est ajusté lorsque le pycnomètre est à sa température de référence. L'ensemble est finalement pesé sur une balance de précision. |
| Chromatographe | La masse volumique est calculée à partir de l'analyse chimique de l'échantillon et de la détermination des proportions des différents constituants du produit. Cette technique est adaptée pour mesurer les gaz liquéfiés. |
| aréomètre | Un plongeur lesté, comportant dans sa partie supérieure une échelle graduée, flotte dans le liquide à mesurer. Le liquide étant porté à une température stable correspondant à la température de référence de l'aréomètre, la masse volumique est lue sur l'échelle graduée au niveau de la surface libre du produit |

2.2.1 Détermination de la masse volumique

Les propriétés thermo-physiques des aliments sont des paramètres critiques dans la conception d'un procédé alimentaire. On y retrouve la capacité thermique, la densité, la conductivité thermique ou encore la masse volumique. Généralement, la mesure de la masse volumique est utilisée pour la détermination de la concentration d'un composant, la surveillance d'un procédé, le contrôle qualité, la détermination des coefficients de conversion, le calcul de la masse par une méthode indirecte, etc. (Scotto et Pitre, 2008).

La masse volumique (ρ) est par définition la masse par unité de volume d'une substance, c'est-à-dire la masse (m) d'une substance de volume (V) [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$]. Rahman (2009) a décrit différents types de masse volumique :

- masse volumique vraie, mesurée à partir des composés d'un matériau (ρ_v),
- masse volumique de substance, mesurée dans le matériel pulvérisé, sans considérer les pores à l'intérieur (ρ_s),
- masse volumique de particule, qui est la masse volumique d'un échantillon non modifié (ρ_p),
- masse volumique apparente, qui est la masse volumique d'une substance incluant le volume de tous les pores (ρ_A).

Les propriétés thermiques et physicochimiques sont fortement liées à la composition chimique et à la température des aliments (Wang *et al.*, 2015). Il est difficile de déterminer une base de données pour l'ensemble des produits alimentaires car les conditions et la composition des aliments sont diverses et variées. Pour obtenir de telles données, la voie la plus simple est de prédire les propriétés thermiques des aliments en utilisant des modèles.

La méthodologie la plus simple est de considérer l'aliment comme un système homogène. En 1986, Choi et Okos ont développé des modèles mathématiques pour la prédiction des propriétés physicochimiques en fonction des différents constituants de l'aliment, pour une plage de températures comprise entre -40 et 150°C . Ils ont déterminé un modèle faisant intervenir les constituants que l'on retrouve couramment dans les produits alimentaires comme l'eau, les protéines, les graisses, les hydrates de carbone, les fibres et les cendres. Dans ce modèle, l'eau apparaît sous ses formes liquide et solide. Pour chaque composé, la masse volumique peut être calculée à partir des relations citées dans le tableau 22. La masse volumique de chaque aliment est calculée en fonction de l'équation 28.

Équation 28

Où :

X_i : représente la fraction massique de chaque composé dans l'aliment considéré,

ρ_i : masse volumique de chaque composé dans l'aliment considéré [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$].

Tableau 22 : Équations pour déterminer la masse volumique (kg.m^{-3}) à partir des principaux constituants des aliments.

| Composé | Densité en fonction de la température |
|---------------|--|
| Carbohydrates | $\rho = 1599,1 - 0,3105 T$ |
| Fibres | $\rho = 1311,5 - 0,3659 T$ |
| Protéines | $\rho = 1330,0 - 0,518 T$ |
| Graisses | $\rho = 925,6 - 0,4176 T$ |
| Cendres | $\rho = 2423,8 - 0,2806 T$ |
| Eau liquide | $\rho = 997,2 + 3,1439 \times 10^{-3} T - 3,7574 \times 10^{-3} T^2$ |
| Eau solide | $\rho = 916,89 - 0,13071 T$ |

2.2.2 Masse volumique dans les systèmes hétérogènes

Pour les systèmes hétérogènes, lorsque cela est possible, il faut considérer la porosité de l'aliment et tous ses constituants. Heldman (2001), dont les études sont basées sur celles de Choi et Okos (1986), a proposé l'équation 29.

$$\rho = \frac{1 - \varepsilon}{\sum X_i / \rho_i} \quad \text{Équation 29}$$

Où :

ε : porosité de l'aliment,

ρ_i : masse volumique de chaque composé dans l'aliment [kg.m^{-3}],

X_i : fraction massique de chaque composé dans l'aliment [adimensionnel].

Dans le cas des mélanges solide/liquide, il faut calculer la masse totale du système, c'est-à-dire la somme des masses des deux phases (solide et liquide) (équation 30).

Équation 30

Où :

ρ_s : masse volumique des matières solides [kg.m^{-3}],

ρ_f : masse volumique des liquides [kg.m^{-3}],

V : volume de mélange [m^3],

Φ : fraction volumique en solide [adimensionnel].

Par conséquent, la masse volumique moyenne du mélange hétérogène () est définie comme le rapport de la masse du mélange et de son volume, donc l'équation est simplifiée et elle peut s'exprimer en fonction de la masse volumique des matières solides et liquides (ρ_s et ρ_f) (Michaelides, 2014) (équation 31).

$$\rho_m = \frac{m}{V} = \rho_s \phi + \rho_f (1 - \phi) \quad \text{Équation 31}$$

Où :

ρ_s : masse volumique des matières solides [kg.m^{-3}],

ρ_f : masse volumique des liquides [kg.m^{-3}],

V : volume de mélange [m^3],

ϕ : fraction volumique en solide [adimensionnel],

m : masse totale de mélange [kg].

Par ailleurs, Blazy *et al.* (1999) ont proposé une équation qui, bien qu'elle ne soit pas spécifique aux aliments, détermine la masse volumique des mélanges. Cette équation, valable pour les fractions volumiques en solide élevées et les milieux newtoniens, permet d'estimer la masse volumique des mélanges (équation 32).

$$\rho_m = \frac{D\rho_f + 1}{D + (1/\rho_s)} \quad \text{Équation 32}$$

Où :

D : dilution de la suspension de particules (volume du liquide par unité de masse de solides, exprimée en $\text{m}^3.\text{kg}^{-1}$),

ρ_s : masse volumique des matières solides [kg.m^{-3}],

ρ_f : masse volumique des liquides [kg.m^{-3}].

2.2.3 La masse volumique dans certaines solutions de sucres et d'aliments

L'organisation des nations unies pour l'alimentation et l'agriculture (FAO), en collaboration avec le réseau international des systèmes de données sur l'alimentation (INFOODS), ont établi une base de données qui récapitule les masses volumiques des sucres et des aliments (Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives *et al.*, 2011). Il s'agit d'une table reprenant la composition des aliments et les mesures effectuées par divers auteurs. Il représente un recueil qui comprend 834 aliments classés dans 20 groupes. Dans cette base de données,

même s'il ne s'agit pas de fructose pur, la masse volumique des solutions de sucres ou d'édulcorants (sirop de maïs, de fruits ou d'érable) sont évaluées à 25°C et sont comprises entre 1,32 et 1,40 g.L⁻¹. Les sirops de maïs sont généralement des sirops de fructose et/ou de glucose obtenus à partir de l'hydrolyse du maïs. La valeur exacte, reportée pour le sirop de maïs à 55% en masse, est de 1,38 g.L⁻¹ à cette même température.

Dans la littérature on ne trouve que très peu d'études concernant la masse volumique des solutions de sucre et des aliments. Une d'entre elles, est l'œuvre d'Erickson *et al.* (1966). Les mesures expérimentales ont permis d'établir des valeurs comprises entre 1,344 et 1,388 g.L⁻¹ pour des sirops de fructose commerciaux de concentration respective 42 et 55%, à 25°C. Par ailleurs, Flood *et al.* (1996) ont estimé que la masse volumique des solutions est fortement dépendante de la concentration en fructose pour une gamme de températures allant de 30 à 50°C et pour des concentrations en fructose comprises entre 20 et 50%.

L'analyse de la littérature montre donc que les valeurs de masses volumiques pour les sirops de fructose sont évaluées à une température proche de l'ambiante et que la valeur est comprise entre 1,3 et 1,4 g.L⁻¹. Cependant, il est rare de trouver des études concernant la masse volumique dans une gamme de températures supérieures. Par ailleurs, ces études concernent en majorité des solutions commerciales de fructose, où le fructose n'est pas le seul sucre présent. Il est donc nécessaire d'établir une méthodologie pour effectuer la détermination de la masse volumique des sirops de fructose pour la synthèse de caramel.

3. MATERIELS ET METHODES

3.1 Dispositifs expérimentaux

3.1.1 Viscosimètre

Le dispositif expérimental est constitué d'un viscosimètre Brookfield série DVE couplé à une série de mobiles adaptés à la mesure de différentes gammes de viscosités (figure 41). La vitesse de rotation du mobile est comprise entre 0,3 et 100 tr.min⁻¹. Ce dispositif permet de mesurer des viscosités allant jusqu'à 2000 Pa.s.

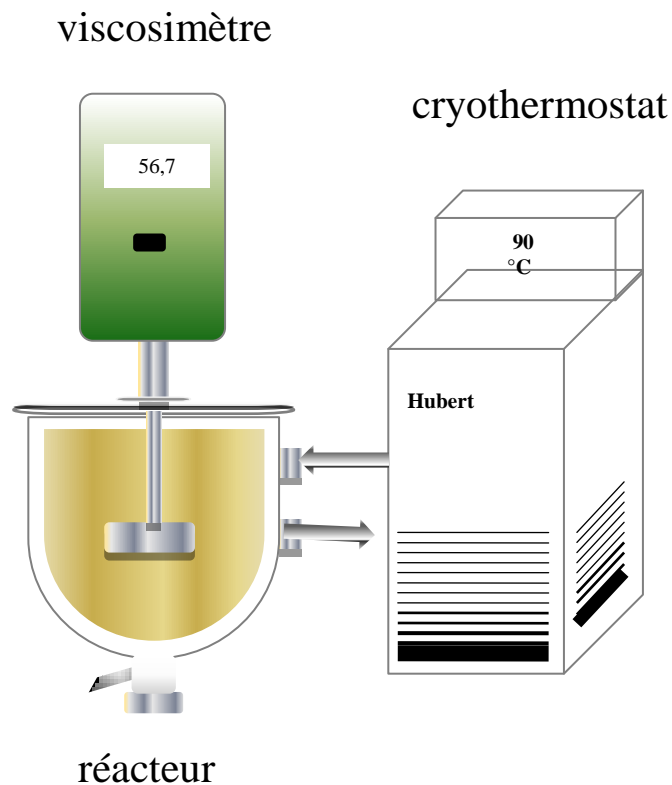


Figure 41 : Schéma du dispositif utilisé pour les mesures de viscosité.

Pour caractériser le type de fluide représentatif de chaque solution, il faut étudier la viscosité dynamique en fonction du taux de cisaillement appliqué à la solution. Le viscosimètre Brookfield utilisé lors de cette étude est un dispositif facile à manipuler à l'échelle laboratoire. Néanmoins, il ne donne pas d'informations sur le taux de cisaillement. Par conséquent, les vitesses de cisaillement ont été calculées à partir des spécifications du fournisseur (Mitschka, 1982). La procédure est basée sur une étude théorique rotationnelle à partir des équations 33 et 34. Il s'agit de déterminer la valeur de $k_{\alpha\tau}$ en fonction du mobile utilisé ainsi que la valeur du pourcentage de couple spécifique qui correspond à la vitesse de rotation utilisée (N) (N varie de 6 à 100 tr.min⁻¹).

Équation 33

Où :

τ_i : contrainte de cisaillement [Pa],

α_i : pourcentage de couple spécifique [%],

$k_{\alpha\tau}$: facteur de conversion calculé à partir du mobile utilisé [adimensionnel].

Ensuite, un graphique représentant $\log N$ en fonction de $\log \tau$ est tracé afin de vérifier si la dépendance est proche de la linéarité ($n = 1$) :

$$n = \frac{\log \tau}{\log N} \quad \text{Équation 34}$$

Où :

n : pente de la courbe,

τ_i : contrainte de cisaillement [Pa],

N : vitesse de rotation du viscosimètre [$\text{tr} \cdot \text{min}^{-1}$].

La valeur de la pente permet ensuite de calculer le taux de cisaillement (γ_i) en suivant l'équation 35 :

$$\text{Équation 35}$$

Où :

$k_{N\gamma}$: facteur de conversion en fonction de nombre du mobile utilisé,

n_i : pente de la courbe $\log N = f(\log \tau_i)$,

N_i : vitesse de rotation du viscosimètre [$\text{tr} \cdot \text{min}^{-1}$],

γ_i : taux de cisaillement [s^{-1}].

Les vitesses de rotation du viscosimètre (N) sont ainsi converties en taux de cisaillement pour chaque vitesse de rotation et mobile utilisé (tableau 23).

Tableau 23 : Valeurs de taux de cisaillement en fonction de la vitesse de rotation du viscosimètre et du mobile utilisé (valeurs exprimées en s^{-1}).

| Vitesse de rotation [$\text{tr} \cdot \text{min}^{-1}$] | | 6 | 10 | 12 | 20 | 30 | 50 | 60 | 100 |
|--|-----|-----|-----|-----|-----|------|------|------|------|
| Mobiles | H01 | 2,1 | 3,5 | 4,2 | 7,0 | 10,5 | 17,6 | 21,1 | 35,1 |
| | H02 | 1,8 | 2,9 | 3,5 | 5,8 | 8,7 | 14,6 | 17,5 | 29,1 |
| | H03 | 1,7 | 2,8 | 3,4 | 5,6 | 8,4 | 14,0 | 16,7 | 27,9 |

3.1.2 Mesure de la masse volumique

Pour les mesures de masse volumique, le dispositif expérimental (figure 42) est composé d'un bain thermostaté équipé d'un régulateur de température (Lauda CD15). Le fluide à

caractériser (sirop de fructose seul, mélange sirop/résine ou mélange caramel/résine) est introduit dans une éprouvette graduée, bouchée hermétiquement et munie d'un thermomètre.

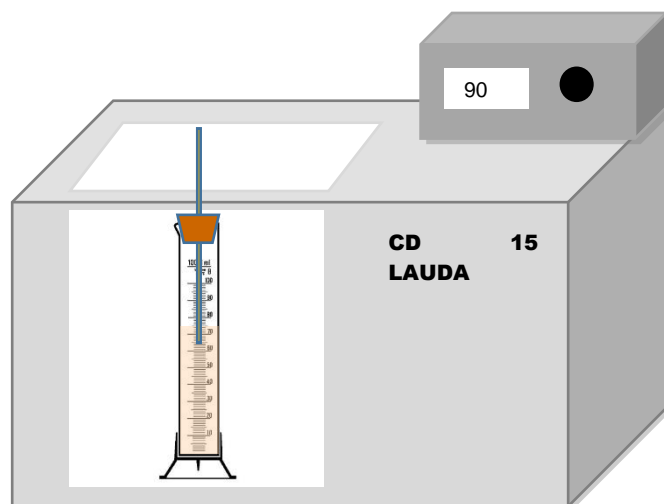


Figure 42 : Schéma du dispositif expérimental utilisé pour la détermination de la masse volumique.

3.2 Protocole expérimental

3.2.1 Etude de la chute des particules

Une étude sur le temps de chute des particules de résine dans le sirop a été effectuée afin de s'assurer que la décantation des particules n'affecte pas la prise de la mesure de viscosité. Une règle graduée, placée verticalement, a été placée sur le réacteur afin de suivre la distance de chute des particules en fonction du temps. Il a été choisi de suivre la chute des particules sur toute la hauteur du réacteur (environ 12 cm) de façon à minimiser les erreurs sur la distance de chute ($\pm 0,1$ cm).

Lors d'une mesure de temps de chute des particules, le sirop est préalablement préparé dans le réacteur, comme pour la réaction de caramélisation. La résine désactivée est ensuite ajoutée au sirop sous agitation. Après 10 minutes d'homogénéisation du mélange, l'agitation est arrêtée et la chute des particules est alors observée et mesurée. Les essais ont été effectués uniquement sur des systèmes sirop/résine car les mélanges caramel/résine ont une coloration brune foncée très intense, ne permettant pas de repérer la chute des billes de résine.

3.2.2 Etude préliminaire : validation du système de mesure

Pour valider le protocole de mesure de la viscosité avec le viscosimètre Brookfield, une campagne d'essais a été menée afin de mesurer la viscosité d'un composé de pureté et viscosité connues. Le fluide retenu est le glycérol bi-distillé d'une pureté de 99,5% (fourni par la société VWR, France). Les mesures ont été effectuées à des températures fixes, dans une gamme comprise entre 30 et 40°C. Avant chaque mesure, une agitation mécanique est effectuée pendant 1 heure dans un réacteur double enveloppe thermostaté à la température de travail. Les données expérimentales obtenues ont été comparées avec les données issues de la littérature (*Physical Properties of Glycerine and Its Solutions*, 1963), qui ont été réalisées sur du glycérol dont la pureté est comprise entre 99 et 100%. Les résultats sont montrés dans le tableau 24.

Tableau 24 : Comparaison des données expérimentales de la viscosité du glycérol avec les données de la littérature.

| Température [°C] | Viscosité expérimentale [mPa.s] | Viscosité littérature 99% Pureté [mPa.s] | Viscosité littérature 100% Pureté [mPa.s] |
|------------------|---------------------------------|--|---|
| 30 | 550 | 612 | 500 |
| 40 | 285 | 284 | 235 |

Le glycérol est un fluide newtonien ; ce qui facilite les mesures et la comparaison des résultats. Les résultats expérimentaux sont en accord avec ceux issus de la littérature. La précision de la mesure du dispositif expérimental est alors validée.

3.2.3 Mesure de la viscosité des systèmes étudiés

L'objectif de ce travail est d'évaluer le comportement des mélanges mis en jeu lors de la réaction de caramélisation. Lors de l'extrapolation du procédé à une échelle supérieure ou encore lors des simulations de procédés par les logiciels de CFD, il sera nécessaire de connaître les propriétés du mélange aux bornes du procédé. Il s'agit alors de définir un état initial et un état final. Par conséquent, pour poursuivre ce travail, il a été décidé d'étudier différents types de solutions :

- les mélanges fructose/eau peuvent correspondre à l'état initial de la réaction de caramélisation. Le but est de comprendre le comportement de la matière première. Il s'agit d'un système homogène.

- à ce stade de l'étude, le choix n'a pas encore été arrêté quant à la définition exacte de l'état initial de la réaction. L'apport de la résine échangeuse d'ions est indispensable pour catalyser la réaction et l'état initial pourrait également se présenter sous la forme d'un mélange fructose/eau/résine. Il s'agirait, par conséquent, d'un système hétérogène.
- enfin, les mélanges caramel/résine, qui sont le résultat d'un traitement thermique à partir de mélanges fructose/eau/résine pendant deux heures de réaction, représentent l'état final de la réaction de caramélisation. Il s'agit également de systèmes hétérogènes.

Les mesures de viscosité ont été réalisées dans un réacteur double enveloppe fermé d'un volume utile d'un litre, couplé à un cryothermostat afin de contrôler la température. Le mélange à caractériser est agité en utilisant une ancre d'agitation d'un diamètre de 90 mm, le diamètre interne du réacteur étant de 100 mm. L'influence de deux paramètres a été étudiée : la température, dans la gamme comprise entre 70 et 90°C et la proportion de fructose qui a varié, en masse, entre 70 et 90%.

Le fructose est dissous à 60°C. La température du milieu est ensuite augmentée à la température de travail. Une fois que la température désirée est atteinte le couvercle du réacteur est ouvert et l'agitateur est arrêté. Le viscosimètre est alors plongé dans le milieu. Pour le mélange fructose/eau/résine, le protocole à suivre est similaire à la différence près qu'une fois la température désirée atteinte, la résine désactivée est ajoutée sous agitation mécanique jusqu'à homogénéisation du système. Pour le mélange caramel/résine, c'est de la résine activée qui est ajoutée afin que la réaction de caramélisation puisse se produire pendant deux heures. C'est à la fin de la caramélisation que le réacteur est ouvert, l'agitateur arrêté et que le viscosimètre est plongé dans le milieu réactionnel. Pour tous les cas, plusieurs manipulations sont effectuées : une première manipulation correspondant à un balayage de la vitesse de rotation du viscosimètre, entre 6 et 100 tr.min⁻¹. La deuxième manipulation correspond à la mesure de la viscosité, pour une vitesse de rotation fixe de 100 tr.min⁻¹, pendant une minute. La température du milieu est régulièrement vérifiée tout au long de la durée des manipulations.

3.2.4 Mesure de la masse volumique des systèmes étudiés

Le fluide à caractériser (fructose/eau, fructose/eau /résine ou caramel/résine) est introduit dans une éprouvette graduée, bouchée hermétiquement et munie d'un thermomètre. L'éprouvette

est ensuite placée dans le bain thermostaté, réglé à la température de travail et une attente de 30 minutes est requise afin que la température soit homogène dans le fluide à caractériser. Le volume du fluide peut ensuite être lu et l'éprouvette contenant le fluide est finalement pesée à l'aide d'une balance de précision. Pour une température de travail donnée, la masse volumique du fluide (exprimée en $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$) peut donc être déterminée en faisant le rapport de la masse et du volume.

4. RESULTATS EXPERIMENTAUX

4.1 Mesure de la viscosité

4.1.1 Etude des mélanges fructose/eau

Les mélanges fructose/eau, obtenus après chauffage à 60°C , sont des mélanges homogènes. Ces systèmes sont les plus simples à caractériser dans notre étude. Par ailleurs, les études préliminaires ont permis de déterminer que ce fluide se comporte comme un fluide idéal. La figure 43 montre que le taux de cisaillement n'a pas d'influence sur la valeur de la viscosité mesurée.

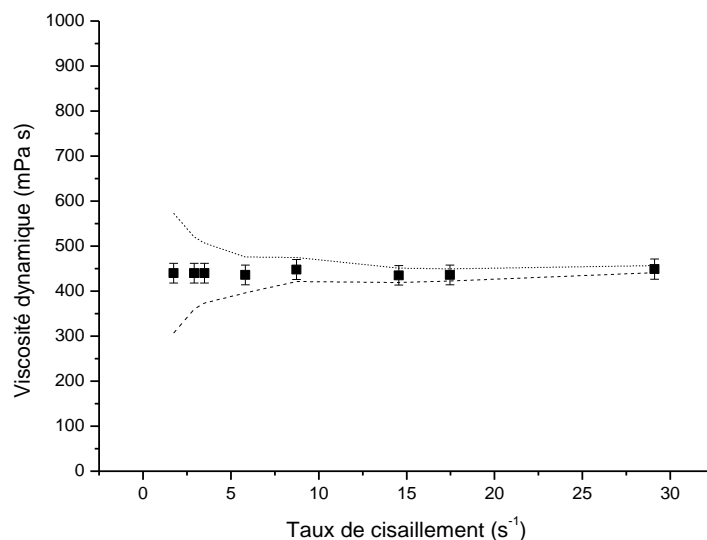


Figure 43 : Viscosité dynamique en fonction du taux de cisaillement dans une solution de fructose (température 90°C et proportion fructose/eau 90/10 m/m).

Le fabricant du viscosimètre utilisé assure que la précision des mesures augmente avec la vitesse de rotation du viscosimètre et donc avec la vitesse de cisaillement. Par conséquent, afin de limiter les erreurs de mesure liées au dispositif expérimental, toutes les mesures seront enregistrées avec la vitesse de cisaillement la plus élevée possible (tableau 25). Expérimentalement, les viscosités dynamiques ont été mesurées à trois températures différentes (70, 80 et 90°C) et trois proportions de fructose/eau (les titres massiques en fructose sont de 0,7 ; 0,8 et 0,9).

Tableau 25 : Viscosité dynamique des sirops de fructose (mPa.s).

| Température [°C] | Proportion de fructose | | |
|---------------------|------------------------|-----|------|
| | 0,7 | 0,8 | 0,9 |
| 70°C | 48 | 143 | 1251 |
| 80°C | 50 | 106 | 646 |
| 90°C | 48 | 95 | 449 |

Pour les résultats correspondant à des titres massiques en fructose de 0,7, les viscosités ne varient pas avec la température. Une valeur constante est mesurée autour de 49 mPa.s. Pour les solutions dont le titre en fructose est supérieur à 0,8, la température est un facteur influent. Il est observé une diminution de la viscosité avec l'augmentation de température. La variation la plus importante est observée pour un titre massique de 0,9 où la viscosité varie de 1251 mPa.s (70°C) à 449 mPa.s (90°C). Enfin, le facteur le plus influent est le titre massique en fructose. La viscosité augmente d'un facteur 10 à 90°C et d'un facteur 20 à 70°C lorsque que le titre en fructose passe de 0,7 à 0,9.

D'après la littérature, la présence de particules solides dans un fluide influence la viscosité du système ; une étude est donc nécessaire. Plusieurs auteurs (Konijn *et al.*, 2014 ; Senapati *et al.*, 2010) ont montré que la viscosité dans une suspension augmente avec l'augmentation de la fraction solide et qu'elle diminue avec l'augmentation de la taille moyenne des particules. Ils ont également trouvé que le comportement rhéologique de la suspension peut être altéré avec la présence des particules. Par conséquent, dans un milieu diphasique tel que les mélanges eau/fructose/résine, il faut évaluer l'évolution du système par rapport à la présence de résine. Il est néanmoins nécessaire de s'assurer que le milieu reste homogène et que le phénomène de ségrégation peut être négligé.

4.1.2 Etude de la décantation des particules

Cette étude préliminaire a pour objectif de montrer que la décantation des particules de résine dans le sirop de fructose est suffisamment faible pour qu'elle n'ait pas d'influence sur les mesures de viscosité des mélanges hétérogènes (sirop/résine et caramel/résine). En effet, le temps nécessaire pour prendre une mesure implique l'arrêt de l'agitation mécanique pour une période de 15 à 30 secondes. Les forces engendrées par le mobile d'agitation du réacteur n'existant plus, les particules de résine peuvent alors décanter.

Les trois paramètres étudiés sont le titre massique en fructose (0,7 ; 0,8 et 0,9), la température (70, 80 et 90°C), ainsi que la proportion de résine dans le mélange (0,01 et 0,05 g/g_{mélange}). Ces deux proportions de résine ont été choisies pour des raisons pratiques. En effet, les proportions supérieures sont très compliquées à suivre car le front de chute des particules est très difficilement visible. Par exemple, pour une proportion de résine de 0,18 g/g_{mélange} le milieu est trop dense en particules solides et la mesure de la distance de chute est alors impossible.

Les premiers résultats sont observés sur les mélanges fructose/eau/résine dont le titre massique en fructose est de 0,9. Pour cette proportion de fructose, aucun front de chute n'est observé durant les 30 minutes qui ont suivi le début de l'expérience. Cette observation s'explique par la viscosité élevée du milieu même à 90°C. Lorsque le titre massique en fructose augmente, la viscosité augmente, offrant plus de résistance à la chute des particules de résine. Les résultats présentés dans la suite de cette étude concernent, dès lors, uniquement les expériences réalisées avec des sirops de titres massiques en fructose de 0,7 et 0,8.

La figure 44 montre l'influence du titre massique en fructose sur la décantation des particules. Les résultats montrent que la vitesse de chute des particules (donnée par la pente de la droite), diminue avec l'augmentation de la proportion de fructose dans le sirop. Comme précédemment, cela est dû à la variation de la viscosité dans le sirop. Lorsque le titre en fructose augmente, la viscosité du mélange augmente ce qui freine la chute des particules.

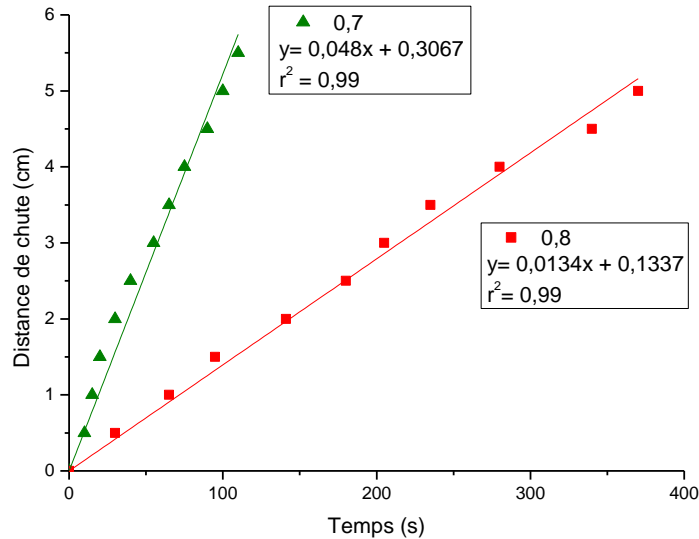


Figure 44 : Influence de la proportion de fructose dans le sirop sur le temps de chute des particules (température 90°C et résine 0,05 g/g_{mélange}).

La figure 45 montre l'influence de la température sur le temps de décantation des particules. Les résultats montrent que la température joue un rôle très important sur la chute des particules dans le fluide car, quand la température augmente, la viscosité du milieu diminue. Il y a, par conséquent, moins de résistance du fluide à la décantation des particules et la vitesse de chute est donc plus élevée.

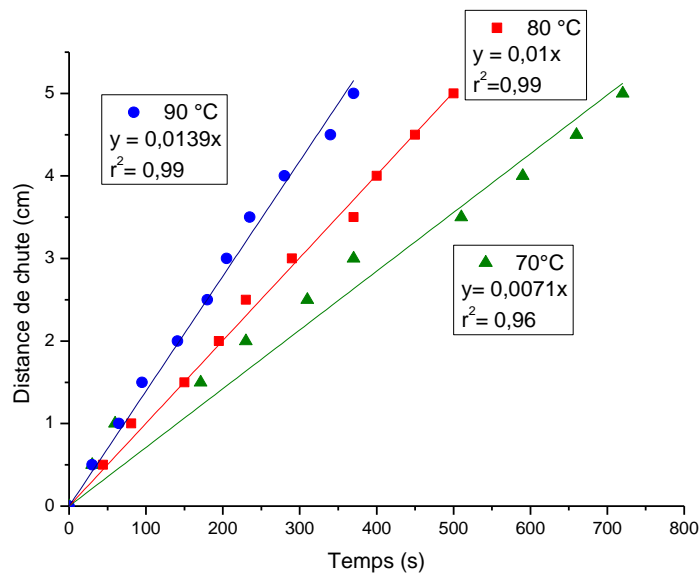


Figure 45 : Influence de la température sur le temps de chute des particules (titre massique en fructose 0,9 et proportion de résine dans le mélange 0,05 g/g_{mélange}).

Finalement, une proportion de résine plus élevée a pour conséquence de faire diminuer la vitesse de chute des particules. Blazy *et al.* (1999) observent le même phénomène sur la décantation de particules solides dans l'eau. Quand le pourcentage de résine augmente, les interactions entre les particules ne sont plus négligeables. Les particules adhèrent entre elles et cela fait diminuer la vitesse de décantation. Par conséquent, les expériences réalisées avec une proportion de résine de 0,18 g/g_{mélange} devraient permettre une bonne mesure dans le temps imparti. En outre, les mesures de viscosité dans les mélanges durent environ une minute, les vitesses de décantation devraient alors être suffisamment faibles pour que les mesures soient stables.

Cette étude préliminaire a permis de déterminer la faisabilité des mesures des viscosités en fonction du temps de chute des particules. Il a été déterminé que la viscosité du liquide et la teneur en résine du milieu jouent un rôle très important.

4.1.3 Etude des mélanges fructose/eau/résine et caramel/résine

Les études menées en milieu hétérogène sont indispensables pour définir les conditions limites d'un procédé de caramélisation en continu. Les conditions initiales sont données par un mélange fructose/eau avec ou sans résine et les conditions finales sont données par le mélange caramel/résine.

4.1.3.1 Viscosité de fructose/eau/résine

La viscosité du mélange fructose/eau/résine a été évaluée pour trois températures (70, 80 et 90°C) et trois titres massiques en fructose (0,7 ; 0,8 et 0,9). La quantité de résine a été fixée à 0,18 g/g_{mélange} de mélange (Tableau 26).

Tableau 26 : Influence de la température et du titre massique en fructose sur la viscosité du mélange fructose/eau/résine (proportion de résine dans le mélange 0,18 g/g_{mélange}).

| Température [°C] | Proportion de fructose | | |
|---------------------|------------------------|------|------|
| | 0,7 | 0,8 | 0,9 |
| 70 | 337 | 1600 | 3920 |
| 80 | 453 | 1208 | 1696 |
| 90 | 348 | 908 | 758 |

La température ne montre pas d'influence particulière sur la viscosité pour un titre massique de 0,7. Les valeurs suivent une tendance du même ordre de grandeur (± 20 mPa.s). Cependant, malgré un pic observé à 80°C, nous pouvons considérer que la viscosité est indépendante de la température comme pour le mélange fructose/eau.

Pour les essais réalisés avec des titres en fructose de 0,8 et 0,9, une diminution de la viscosité est observée avec l'augmentation de la température. Ce résultat attendu est confirmé par d'autres auteurs qui ont travaillé sur différents mélanges liquides/solides. Cependant, ces études ne concernent pas les sucres mais des micro-algues en solution dans l'eau (Schneider et Gerber, 2014), des suspensions de gomme de guar dans l'eau de mer (Wang *et al.*, 2015), ou encore des nano-particules de Al₂O₃ en suspension dans des mélanges eau/éthylène glycol (Syam Sundar *et al.*, 2014). Enfin, pour une température donnée, la viscosité augmente avec l'augmentation de la proportion en fructose. Ces résultats sont comparables aux résultats trouvés par Watanabe (1978), où l'auteur signale une augmentation importante de la viscosité quand la concentration de fructose augmente de 70 à 90% à une température de 60°C. A titre d'exemple, les résultats du tableau 26 montrent que la viscosité augmente d'environ 3600 mPa.s à 70°C.

4.1.3.2 Viscosité des mélanges caramel /résine

La viscosité des caramels en mélange avec la résine a été évaluée à trois températures (70, 80 et 90°C) et trois titres massiques en fructose (0,7 ; 0,8 et 0,9). La quantité de résine a été fixée à 0,18 g/g_{mélange}. Le tableau 27 montre la viscosité du mélange caramel/résine en fonction de la température et du titre massique dans le sirop de fructose de départ. Il montre que pour une proportion de fructose donnée, la viscosité diminue quand la température augmente. La viscosité augmente également lorsque la proportion de fructose augmente dans le sirop de départ.

Tableau 27 : Viscosité des mélanges caramel/résine à différentes températures (proportion de résine fixée à 0,18 g/g_{mélange}).

| Température [°C] | Proportion massique en fructose | | |
|---------------------|---------------------------------|------|------|
| | 0,7 | 0,8 | 0,9 |
| 70 | 770 | 2950 | 4440 |
| 80 | 630 | 1450 | 2544 |
| 90 | 260 | 431 | 508 |

4.1.3.3 Comparaison des mélanges sirop/résine et caramel /résine

La viscosité dynamique des différents fluides à caractériser (sirop de fructose, mélange sirop/résine et caramel/résine) est présentée dans le tableau 28 pour différentes températures et titres massiques en fructose. Ces valeurs ont été obtenues avec une vitesse de rotation du viscosimètre de 100 tr.min⁻¹ car la marge d'erreur de l'appareil est alors minimale.

Tableau 28 : Viscosité dynamique des différents mélanges étudiés (exprimée en mPa.s).

| Type de fluide | Fructose 0,7 | | | Fructose 0,8 | | | Fructose 0,9 | | |
|--|------------------|-----|-----|--------------|------|-----|--------------|------|-----|
| | Température [°C] | | | | | | | | |
| | 70 | 80 | 90 | 70 | 80 | 90 | 70 | 80 | 90 |
| Sirop pur | 48 | 50 | 48 | 143 | 106 | 95 | 1251 | 646 | 449 |
| Sirop/résine 0,18 g/g _{mélange} | 337 | 453 | 348 | 1600 | 1208 | 980 | 3920 | 1696 | 758 |
| Caramel/résine 0,18 g/g _{mélange} | 770 | 630 | 260 | 2950 | 1450 | 431 | 4440 | 2544 | 508 |

Les résultats du tableau 28 montrent que la viscosité du mélange sirop/résine augmente par rapport à celle du sirop seul. Les résultats montrent également que la viscosité du mélange sirop/résine diminue lorsque la température augmente.

Lorsque le caramel a été synthétisé à partir d'un sirop de titre massique 0,7 en fructose, la température influence la viscosité du milieu alors que ce n'est pas le cas pour les autres types de mélanges. Les résultats mettent aussi en évidence que la viscosité des mélanges caramel/résine est sensiblement plus élevée que celle des mélanges sirop/résine, excepté pour les expériences réalisées à 90°C. D'après la littérature, pendant la réaction de caramélisation, il existe une série de réactions de déshydratation conduisant à la formation de dianhydrides de fructose et d'autres composés. Les dianhydrides de fructose sont le résultat de la réaction de dimérisation de deux molécules de fructose avec la perte de deux molécules d'eau à partir des liaisons glycosidiques (Gattuso *et al.*, 1998). La libération d'eau lors de la réaction entraînerait une chute de la viscosité. Néanmoins, les travaux de Suarez-Pereira *et al.* (2010) montrent qu'il existe certaines réactions de dimérisation et d'oligomérisation qui entraînent la formation de produits avec des chaînes plus longues comme les oligosaccharides. Ces divers produits formés pourraient contribuer à augmenter la viscosité du milieu. En effet, ces molécules possèdent une hygroscopicité moins importante que les monosaccharides contribuant à réduire la solubilité des solutions et donc à augmenter la viscosité (Alonso et Setser, 1994 ; Hoover, 1964 ; LeBel et Goring, 1962). Ces deux effets antagonistes, libération

d'eau d'une part et formation de composés à chaînes relativement longues d'autre part, permettent d'expliquer en partie ce phénomène. Il est envisagé que, suivant les conditions opératoires appliquées au système, l'un ou l'autre de ces phénomènes est prépondérant, favorisant soit une diminution, soit une augmentation de la viscosité.

4.1.4 Caractérisation des types de fluides.

Cette campagne d'essais a pour but de caractériser chacun des fluides utilisés. La viscosité de chaque mélange a été mesurée en faisant varier le taux de cisaillement de 0 à 30 s⁻¹. La figure 46 montre l'évolution de la viscosité dynamique des divers fluides étudiés en fonction de la vitesse de cisaillement. Pour le cas des sirops de fructose purs et des mélanges sirop/résine, les résultats montrent une viscosité indépendante de la vitesse de cisaillement. Ce comportement est caractéristique des fluides newtoniens. Cependant, pour les mélanges caramel/résine, la viscosité diminue lorsque la vitesse de cisaillement augmente. Dans cette gamme de vitesse de cisaillement, ce fluide se comporte alors comme un fluide non-newtonien (rhéofluidifiant). Cette différence de comportement dans les suspensions a déjà été observée par Konijn *et al.*, en 2014. Ils ont observé un comportement newtonien pour les faibles concentrations en solide et un comportement non-newtonien pour les fractions volumiques élevées (rhéofluidifiant). Les auteurs précisent que ce comportement est plus prononcé pour les systèmes ayant une faible viscosité du liquide.

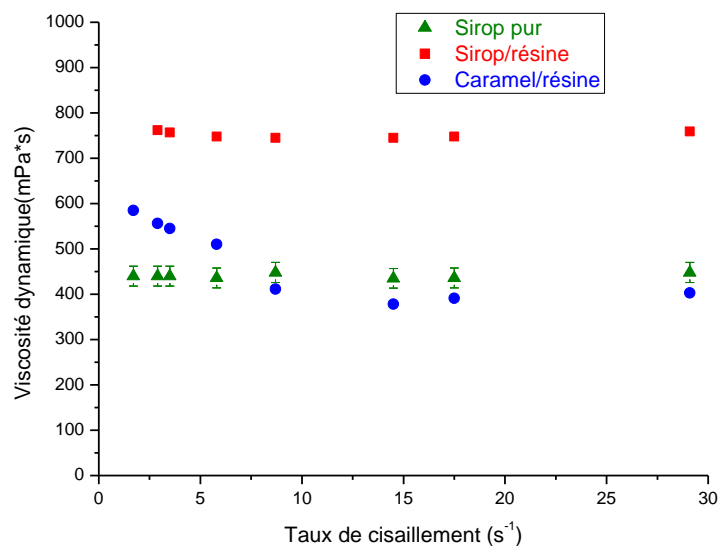


Figure 46 : Evolution de la viscosité dynamique des divers fluides étudiés en fonction de la vitesse de cisaillement (température 90°C, proportion de résine 0,18 g/g_{mélange} et titre massique en fructose 0,9).

Cette partie de l'étude met en évidence une caractéristique importante de la réaction de caramélisation à 90°C. En effet, le comportement du système devient moins visqueux au cours de la réaction. Cela représente, donc, un défi important pour la description et la caractérisation du système en vue d'une extrapolation. Le deuxième point clé est la mesure de la masse volumique pour caractériser les propriétés physiques utilisées dans les équations de transport de moment lors d'une mise à l'échelle.

4.2 Mesure de la masse volumique

La masse volumique du milieu réactionnel est un des paramètres physiques à étudier car elle apparaît dans les différents calculs à réaliser sur la modélisation comme, par exemple, les équations de transport de moment. Le tableau 29 montre les valeurs de la masse volumique des différents fluides étudiés (sirops de fructose purs, mélanges sirop/résine et mélanges caramel/résine) pour différents titres massiques en fructose dans le sirop de départ et pour différentes températures. Pour tous les résultats présentés, l'incertitude de mesure est comprise entre 4 et 8 kg.m⁻³.

Comme attendu, les résultats montrent que, quel que soit le fluide étudié, la masse volumique diminue avec l'augmentation de température. Lorsque la température augmente, il y a conservation de la masse du fluide mais il y a dilatation du volume, ce qui, au final, fait diminuer la masse volumique. Les résultats montrent également que la masse volumique augmente avec le titre massique en fructose. Flood *et al.*, en 1996, dans une étude concernant les sirops de fructose, arrivent aux mêmes conclusions pour des températures comprises entre 30 et 50°C et des titres massiques compris entre 0,2 et 0,5.

Tableau 29 : Masse volumique des différents fluides étudiés, exprimée en kg.m⁻³ (proportion de résine fixée à 0,18 g/g_{mélange}).

| Titre en fructose | 0,7 | | | 0,8 | | | 0,9 | | |
|---------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | 70 | 80 | 90 | 70 | 80 | 90 | 70 | 80 | 90 |
| Fructose/eau | 1305 | 1295 | 1284 | 1360 | 1354 | 1348 | 1421 | 1416 | 1404 |
| Fructose/eau/résine | 1323 | 1318 | 1307 | 1381 | 1375 | 1364 | 1440 | 1428 | 1417 |
| Caramel/eau/résine | 1244 | 1239 | 1204 | 1262 | 1254 | 1208 | 1335 | 1318 | 1244 |

Par ailleurs, les résultats montrent que l'ajout de la résine dans le sirop de fructose provoque une augmentation de la masse volumique, quels que soient la température ou le titre massique. Il est également mis en évidence, qu'après la réaction de caramélisation, la masse volumique diminue significativement, passant même en dessous de celle du sirop de fructose pur, sans résine. La figure 47 permet de comparer, à une température donnée (70°C), la masse volumique des trois différents fluides testés. Pour les autres températures étudiées, les résultats sont semblables. Suarez-Pereira *et al.* (2010) ont montré que la caramélisation des sirops de fructose met en jeu de nombreuses réactions, en particulier des réactions de dimérisation de sucres. Ces dernières entraînent une libération de molécules d'eau et ce phénomène pourrait être à l'origine de la diminution de la masse volumique des mélanges caramel/résine.

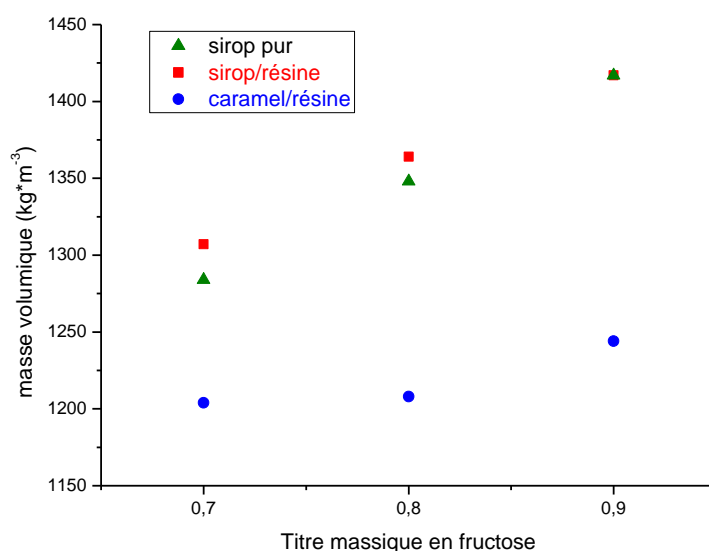


Figure 47 : Comparaison de la masse volumique des différents fluides étudiés (température 90°C et résine 0,18 g/g_{mélange}).

5. CONCLUSION

Cette étude nous a permis de caractériser le système vis-à-vis des propriétés physico-chimiques. Il nous permet d'approfondir la compréhension du système pendant la réaction. En effet, ce chapitre donne accès à la caractérisation de la viscosité et de la masse volumique. Ces deux critères ont été évalués pour trois systèmes différents : fructose/eau, fructose/eau/résine et caramel/résine pour des titres massiques compris entre 0,7 et 0,9 et dans

une gamme de températures allant de 70 à 90°C. Ces trois systèmes correspondent à l'état initial et à l'état final de la réaction de caramélisation et pourront donc être exploités pour l'extrapolation du procédé de caramélisation. Enfin, le type de fluide pour chaque système a également été mis en évidence.

Pour tous les mélanges, la proportion de fructose est le paramètre le plus influent pour la viscosité. Plus la valeur de ce paramètre est élevée, plus la viscosité du milieu est élevée. Par ailleurs, nous observons également une diminution de la viscosité avec l'augmentation de la température pour un grand nombre de mélanges. Cette constatation paraît évidente. Cependant, pour les sirops de fructose purs et les mélanges sirop/résine, nous avons constaté que la température n'influait pas la viscosité lorsque le titre massique en fructose est de 0,7.

Il a aussi été constaté que les mélanges étudiés présentent des comportements différents au cours de la réaction. Le fluide de type newtonien (fructose/eau ou fructose/eau/résine) change de comportement lors de la réaction de caramélisation et devient un fluide de type non-newtonien, après deux heures de réaction. Ce changement de comportement au cours de la réaction représente un défi important pour l'extrapolation et la modélisation du système.

CHAPITRE 4

EXTRAPOLATION DU PROCEDE DE CARMELISATION PAR MODELISATION

1. INTRODUCTION

L'extrapolation est une tâche essentielle à toute activité industrielle. Traditionnellement, l'extrapolation est réalisée en utilisant l'analyse dimensionnelle, la similitude géométrique, la similitude à partir de relations empiriques ou à partir d'un ensemble de données expérimentales.

Plus récemment, les outils de simulation et en particulier la mécanique des fluides numérique (CFD, en anglais) ont été utilisés pour la mise à l'échelle des procédés agités (Campolo *et al.*, 2002 ; Mingzhong *et al.*, 2005 ; Oshinowo *et al.*, 2003). Par exemple, Oshinowo *et al.* (2003) ont reporté l'utilisation de la CFD pour la mise à l'échelle (scale-up, scale-down) d'un réacteur industriel avec une faible concentration de solides en utilisant comme critère d'extrapolation l'énergie fournie par unité de surface de l'agitateur. Des études paramétriques complémentaires ont été réalisées en utilisant différents mobiles d'agitation et en changeant la vitesse d'agitation ainsi que la position de l'agitateur. Cet exemple montre d'une part les problèmes liés au choix du critère d'extrapolation et d'autre part les problèmes impliqués par la quantité de variables influant sur le comportement hydrodynamique du système.

L'agitation de systèmes solide-liquide joue un rôle clé dans les opérations liées à la production, au transport et à l'homogénéisation dans les industries alimentaire, chimique, pharmaceutique et cosmétique. Les problèmes d'agitation peuvent générer des surcoûts en raison d'un faible rendement, d'une utilisation excessive en énergie ou de l'encrassement des installations. Il existe dans la littérature plusieurs études expérimentales et numériques sur l'agitation, mais la plus grande partie concerne l'étude en régime turbulent des systèmes à faible concentration de particules (Derksen, 2003 ; Hosseini *et al.*, 2010 ; Mersmann *et al.*, 1998 ; Tamburini *et al.*, 2012). Cependant, il existe plusieurs exemples de systèmes visqueux, en régime laminaire ou de transition, dans les industries citées. Tel est le cas du procédé d'élaboration de caramels enrichis en DAF, où l'objectif principal de l'agitation est de créer et maintenir la suspension pour favoriser, et même améliorer, les vitesses de transfert de masse et d'énergie entre la phase solide (résine) et la phase liquide (caramel).

Tsuji (2007) décrit trois catégories de modèles d'intérêt pour l'étude du mélange des systèmes solide-liquide : micro-micro, méso-micro et méso-méso. Les deux premières couplent les méthodes de type CFD avec des méthodes d'éléments discrets, afin de suivre la trajectoire des particules individuelles dans le fluide. Par contre, dans l'approche méso-méso, les deux phases

sont considérées comme des systèmes continus. Dans cette approche, le temps de calcul est énormément réduit et il s'avère adéquat avec des systèmes ne présentant pas des vitesses de décantation ou de flottation élevées tels que dans le cas de la synthèse du caramel (Blais *et al.*, 2016).

Dans ce contexte, le quatrième chapitre expliquera dans un premier temps les aspects généraux concernant l'agitation. Dans un deuxième temps, on abordera les aspects liés aux critères d'extrapolation pour un système agité. Ensuite, les stratégies d'extrapolation du procédé vers un réacteur agité discontinu et un réacteur continu seront présentées. Finalement, les résultats ainsi que les analyses correspondant à l'extrapolation hydrodynamique seront présentés afin d'établir une conclusion à cette étude.

1.1 Le mélange

Le mélange est le procédé le plus ancien de l'histoire de l'humanité. La plupart des aliments, des produits de soins corporels et des médicaments sont les résultats d'un processus de mélange. Le secteur agroalimentaire a mis en œuvre l'élaboration de produits rhéologiquement complexes afin de répondre aux attentes des consommateurs en termes de goût, de prix et de qualité. Ces nouveaux produits développés par l'industrie alimentaire sont souvent des fluides (80%) avec un comportement rhéologique non newtonien (Delaplace et Guerin, 2006).

Dans l'industrie, les systèmes sont agités pour diverses raisons par rapport à l'objectif spécifique de chaque étape du procédé. On peut citer :

- suspension de particules solides,
- mélange des liquides miscibles (exemple : éthanol dans l'eau),
- dispersion d'un gaz dans un liquide à travers la formation de petites bulles,
- dispersion d'un liquide dans un autre pour la formation d'émulsions,
- augmentation de la vitesse de transfert de chaleur et/ou matière dans un système réactionnel.

Ce dernier cas est particulièrement intéressant pour la réaction de caramélisation. Dans ce cas particulier, l'agitation mécanique du système a pour objectif d'apporter l'énergie mécanique au milieu pour favoriser le contact entre la phase liquide et la phase solide ; ceci afin d'améliorer les transferts de matière et de chaleur pour favoriser la réaction. La qualité du mélange dépend des aspects dynamiques, liés aux mécanismes qui régissent la mise en

mouvement des particules : convection, cisaillement et diffusion. Les variables du procédé (composition, température, etc.) ainsi que les propriétés physicochimiques, telles que la densité des différentes phases ou la viscosité du fluide, jouent également un rôle important dans la qualité du mélange (Berthiaux, 2002). Ces caractéristiques déterminent la consommation énergétique prévue, la miscibilité, le degré de dispersion, la stabilité du mélange, etc.

1.2 Les réservoirs agités

Les réservoirs agités ou mélangeurs sont des équipements où est réalisé le mélange des différents composés d'un procédé. Lorsqu'ils sont le siège d'une réaction chimique, ils sont appelés réacteurs chimiques agités. Leur forme est généralement cylindrique et leur mode d'opération peut être discontinu, semi-continu ou continu. Ils disposent d'un élément central appelé agitateur dont les caractéristiques doivent être déterminées en fonction de l'application.

De nombreuses opérations industrielles dépendent de la qualité de l'agitation et de l'efficacité du mélange des composés. Certains agitateurs sont utilisés pour homogénéiser des mélanges de fluides avec ou sans différence de viscosité, de concentration ou de température. D'autres sont conçus afin de pouvoir mélanger des fluides très peu miscibles et créer des émulsions avec la présence éventuelle de réactions chimiques. Il est aussi possible de rencontrer des agitateurs dont le rôle sera de permettre une mise en suspension de particules solides dans un liquide. Les mobiles d'agitation sont initialement nécessaires pour mélanger les réactifs et ensuite pour favoriser le transfert de chaleur. Les agitateurs sont généralement classés en fonction de l'écoulement qu'ils créent : axial, radial et tangentiel.

1.2.1 Classification des mobiles d'agitation

1.2.1.1 Agitateurs à écoulement axial

Ce sont des mobiles qui génèrent des courants parallèles à l'axe du rotor (figure 48a). L'écoulement axial est utilisé couramment pour maintenir des particules solides en suspension. Les agitateurs à hélice ou les turbines à pales inclinées produisent ce type d'écoulement. Une autre application pour ce type d'agitateur est l'homogénéisation des mélanges liquides à faible ou moyenne viscosité ($< 1 \text{ Pa}\cdot\text{s}$). Ils sont amplement utilisés dans les industries agroalimentaire et pétrolière, dans des opérations telles que la cristallisation ou la dispersion liquide-liquide.

1.2.1.2 Agitateurs à écoulement radial

Ce sont des mobiles qui génèrent des courants dans le sens radial, les plus connus sont des turbines à pales droites (figure 48b). Les courants d'écoulement sortant de la turbine continuent à se déplacer jusqu'à ce qu'ils entrent en collision avec la paroi du réservoir. Ce type de mobiles est utilisé dans des procédés tels que la fermentation, les réactions chimiques gaz-liquide ou encore dans la fabrication des émulsions. Ces procédés ont besoin d'un apport d'énergie important pour favoriser la dispersion d'une phase dans une autre ; ce qui est assuré par la rotation très rapide de l'agitateur permettant des écoulements fortement turbulents.

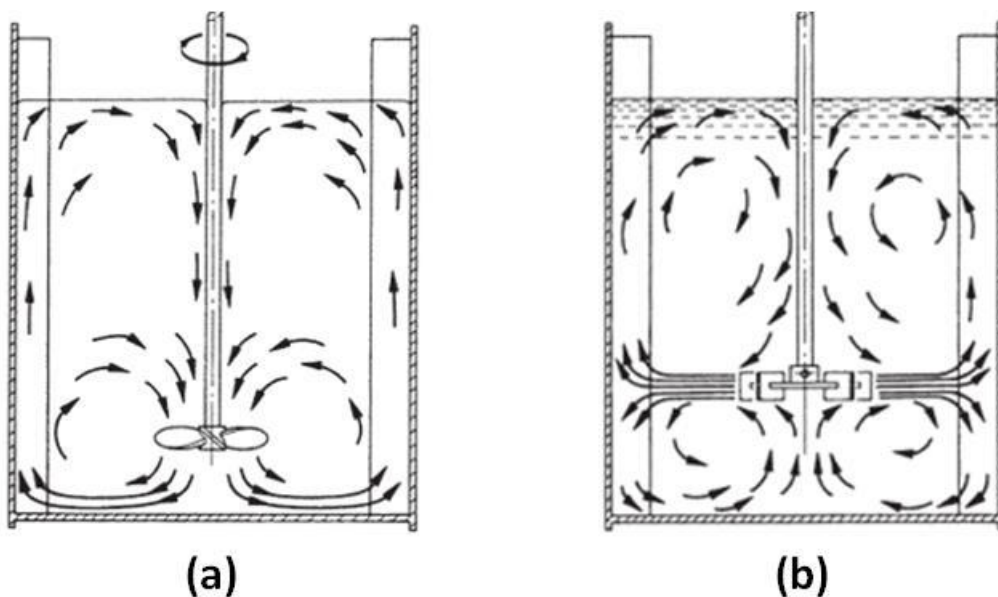


Figure 48 : Modèles d'écoulement pour un agitateur axial (a) et radial (b) (Kayode, 2011).

1.2.1.3 Agitateurs à écoulement tangentiel

Ces mobiles sont plus communément appelés ancre ou barrière (figure 49). Leur structure particulière permet de racler les fluides très visqueux aux parois des cuves, afin d'éviter la formation de zones mortes et d'assurer les échanges thermiques pour certains procédés où l'influence de la température est importante.

L'écoulement dans la cuve d'agitation dépend de plusieurs facteurs : le type d'agitateur, les caractéristiques des liquides (en particulier la viscosité), la taille et les proportions de la cuve ainsi que l'utilisation de chicanes. La vitesse d'agitation n'est pas le seul facteur, ni même le

plus important ; mais la turbulence contrôle l'efficacité de l'opération de mélange (McCabe *et al.*, 2005).



Figure 49 : Modèles d'écoulement pour un agitateur tangentiel type ancre (Uribe-Ramirez *et al.*, 2012).

1.2.2 Caractérisation de l'écoulement dans un réacteur agité

Le choix du type d'agitateur permet de déterminer les paramètres optimaux pour la mise en œuvre d'un procédé en particulier. Cette optimisation est souvent réalisée sous contraintes, qu'elles soient techniques ou économiques. L'approche du problème doit considérer, outre le choix de l'agitateur, des facteurs tels que la géométrie de la cuve, la vitesse d'agitation, la durée du procédé ainsi que les paramètres d'opération tels que la pression ou la température. Ces éléments sont importants pour calculer les paramètres de caractérisation du système d'agitation permettant de sélectionner le type d'équipements nécessaires, la comparaison des performances entre différents systèmes ainsi que le diagnostic et l'éventuelle modification de l'installation.

La manière la plus utilisée pour caractériser un système agité est la détermination des nombres adimensionnels. Ces paramètres caractéristiques peuvent être exprimés à partir des unités fondamentales (masse, longueur, temps). Le théorème de Buckingham permet de transformer l'énergie apportée au système par l'agitation, comme une première approche, en trois nombres adimensionnels étroitement liés : le nombre de Reynolds (Re), le nombre de Froude (Fr) et le nombre de puissance (Np) (Zlokarnik, 1991). Cette dernière est souvent exprimée comme une puissance spécifique ou puissance volumique (P/V). A ces paramètres adimensionnels, on ajoute fréquemment la vitesse en bout de pale pour caractériser l'agitation au sein du mélangeur (Demeyre, 2007). Ces paramètres sont présentés ci-après.

1.2.2.1 Nombre de Reynolds

Le nombre de Reynolds (Re) fournit des informations sur la relation entre les forces d'inertie et les forces visqueuses agissant sur un fluide. Cette valeur indique si le fluide a un comportement laminaire ($Re < 20$) ou turbulent ($Re > 10^4$) (équation 36).

$$Re = \frac{ND^2\rho}{\mu} \quad \text{Équation 36}$$

Où :

ρ : masse volumique [kg.m^{-3}],

μ : viscosité [Pa.s],

D : diamètre du mobile d'agitation [m],

N : vitesse d'agitation [s^{-1}].

1.2.2.2 Nombre de Froude

Le nombre de Froude (Fr) détermine le rapport des forces d'inertie aux forces de gravité sur un fluide. Il permet également de prédire la formation d'un vortex ; une valeur élevée de ce nombre augmente la probabilité de formation d'un vortex (équation 37).

$$Fr = \frac{DN^2}{g} \quad \text{Équation 37}$$

Où :

g : accélération gravitationnelle [m.s^{-2}],

D : diamètre du mobile d'agitation [m],

N : vitesse d'agitation [s^{-1}].

1.2.2.3 Nombre de puissance

Ce paramètre exprime le coefficient de résistance de l'agitateur dans le milieu et représente la consommation d'énergie de l'agitateur par unité de volume (équation 38).

$$N_p = \frac{P}{\rho N^3 D^5} \quad \text{Équation 38}$$

Où :

N_p : nombre de puissance [adimensionnel],

D : diamètre du mobile d'agitation [m],

N : taux d'agitation [s^{-1}],

ρ : masse volumique [kg.m^{-3}],

P : puissance d'agitation [W].

1.2.2.4 Puissance volumique

Ce paramètre exprime la consommation de puissance par unité de volume et peut être calculé à partir du nombre de puissance (équation 39).

$$P/V = \frac{N_p N D \rho}{V} \quad \text{Équation 39}$$

Où :

N : nombre d'alimentation [adimensionnel],

D : diamètre du mobile d'agitation [m],

N : vitesse d'agitation [s^{-1}],

ρ : masse volumique [$kg \cdot m^{-3}$],

V : volume [m^3].

1.2.2.5 Vitesse en bout de pales

Elle représente la vitesse tangentielle au bord de l'agitateur (équation 40).

$$V_p = N \cdot D \quad \text{Équation 40}$$

Où :

D : diamètre du mobile d'agitation [m],

N : vitesse d'agitation [s^{-1}].

1.3 Mélangeurs statiques (réacteur continu)

1.3.1 Principe de fonctionnement

Un mélangeur statique est composé d'un ensemble d'éléments immobiles placés bout à bout dans un tube. Chaque élément a une structure géométrique rigide particulière qui divise le flux et le recombine. En général, le contact entre les fluides a lieu grâce au mouvement radial engendré par les éléments. Il est évident que le nombre d'éléments constituant le mélangeur influe sur le résultat de l'opération à effectuer (Maa et Hsu, 1996 ; Middleman, 1974 ; Taweel et Walker, 1983).

Le mélangeur statique utilise une petite partie de l'énergie de pompage qui est disponible dans la ligne de traitement. Le mélange se fait de trois façons (figure 50) :

- répartition du débit : à chaque fois qu'un flux du mélange traverse un élément, il est divisé en deux, séparé, en créant des couches.

- conversion du débit : le produit est poussé par-dessus les éléments suivant les parois en spirale, ce qui provoque le déplacement radial du liquide à partir du centre vers la paroi du tube et le déplacement inverse du mélange de la paroi du tube vers le centre. Cela produit un gradient de vitesse entre les molécules de produit, provoquant le cisaillement et en conséquence favorisant le mélangeage.
- inversion du débit : la direction de rotation du produit se modifie dans chaque élément, recevant une inversion rapide de la force d'inertie, ce qui produit l'agitation du système.

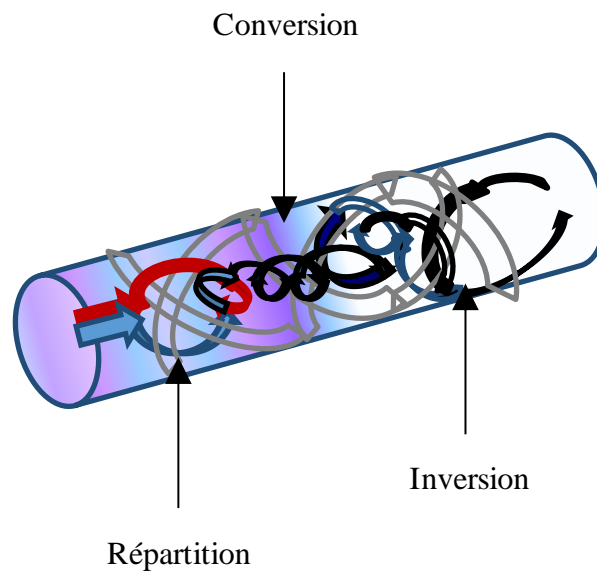


Figure 50 : Représentation schématique d'un mélangeur statique.

1.3.2 Avantages et inconvénients

Les avantages des mélangeurs statiques sont multiples : possibilité d'utiliser une géométrie sur une plage de viscosité et de distribution des temps de séjour, faibles coûts d'investissement et de maintenance. Ils sont très souvent utilisés pour le mélange de milieux pâteux ou lorsque les produits sont thermosensibles et qu'il faut réduire les gradients de température et les temps de contact dans les procédés. Les mélangeurs statiques présentent aussi quelques inconvénients en termes de nettoyage, comme tout équipement fermé (Delaplace et Guérin, 2006).

1.3.3 Types de mélangeurs statiques

Au fil des années, le marché des mélangeurs statiques a offert une large gamme de géométries en fonction des mécanismes qui permettent de mettre en œuvre les différents types d'opérations de mélange : dispersions gaz-liquide, liquide-liquide, solide-liquide (Manas-Zloczower, 2009). Thakur *et al.* (2003) classifient les différents types en fonction des applications réalisables dans chaque système : le mélange de fluides miscibles, la génération d'interface entre deux phases non miscibles ainsi que l'amélioration du transfert de matière et d'énergie dans les milieux réactionnels (homogénéisation).

Akzo a développé un des premiers mélangeurs nommé « Multiflux mixer » qui alterne les zones d'accélération/décélération (étirement) du mélange à travers des blocs trapézoïdaux. Une variation de ce modèle a été développée pour la société Dow. Les écoulements à travers ce type de blocs sont reliés entre eux par des tubes permettant d'étirer et de recombinaer les flux plus efficacement.

Le mélangeur SMV a été créé en 1970 par la société Sulzer (figure 51). Il consiste en un empilement de plaques gaufrées selon un motif en « V », d'où il tire son nom : Sulzer Mixer en « V ». Selon Sulzer, ce mélangeur est adapté pour réaliser les opérations suivantes en régime turbulent : dispersions gaz-liquide et liquide-liquide pour le transfert de matière.



Figure 51 : Le mélangeur SMV statique (<http://www.stamixco-usa.com>).

Le mélangeur « Sulzer mixer » (SMX) créé en 1980 est un des plus efficaces, il est composé d'une grille régulière, comporte des écoulements plus ou moins importants, raison pour laquelle il est particulièrement utilisé pour le mélange de polymères ayant des rapports de viscosité élevés. Il permet, pour la même qualité de mélange distributif (nombre de couches obtenues à la sortie), de limiter la perte de charge (figure 52).

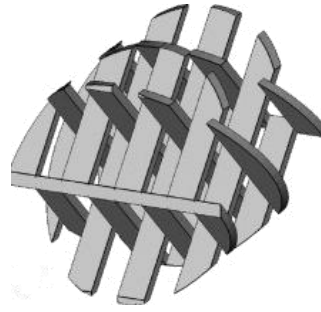


Figure 52 : Le mélangeur SMX statique (www.cherd.ichemejournals.com).

Un autre mélangeur basé sur le cisaillement est le « Kenics mixer ». Il dispose d'un certain nombre de plaques en série, recourbées à 180° et placées à 90° les unes par rapport aux autres. Les qualités en termes de perte de charges sont similaires au SMX, mais il n'est pas recommandé pour des polymères ayant des viscosités très différentes (figure 53).

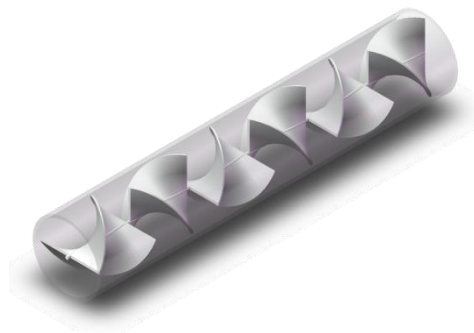


Figure 53 : Le mélangeur Kenics Mixer (<http://www.cherd.ichemejournals.com>).

Le mélangeur SMR « Sulzer » est construit avec des tubes coudés (figure 54). Ils favorisent le transfert de chaleur à travers la structure, créant ainsi un élément de mélange avec des surfaces à température contrôlée. Le SMR est idéal pour des réactions fortement exothermiques comme la polymérisation.

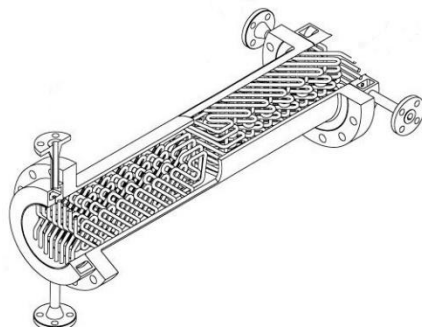


Figure 54 : Le mélangeur SMR Sulzer (www.directindustry.fr).

En général, les mélangeurs statiques offrent des possibilités très intéressantes dans le cadre de l'intensification des procédés (passage au continu, réduction du coût énergétique, etc.). Le succès de leur mode d'opération est directement lié à leur conception. Il est donc intéressant de les considérer et d'étudier l'hydrodynamique de ce type de systèmes afin de réaliser une mise à l'échelle du procédé.

1.4 Intérêt et principe de l'extrapolation des systèmes agités

La conception des procédés consiste à établir la séquence des opérations à la fois chimiques et physiques, les conditions opératoires, la disposition générale de l'équipement nécessaire pour assurer le bon fonctionnement. Une étape critique pour le développement des procédés chimiques est l'extrapolation. Cette étape nous permet de comprendre les phénomènes présents dans l'opération étudiée afin de prédire les performances à une plus grande échelle. Le principal objectif est de concevoir un système à grande échelle qui permettra d'atteindre les mêmes résultats que ceux obtenus au niveau laboratoire (Paul *et al.*, 2004).

Pour développer un procédé à l'échelle industrielle, il faut passer par différentes tailles, notamment celle de l'échelle pilote. Cette procédure nous apportera des informations liées aux risques du procédé et permettra d'éviter d'éventuels problèmes qui se poseraient à l'échelle industrielle. Dans certains cas, les résultats de production ne sont connus qu'à petite échelle, il faut donc concevoir le procédé à grande échelle pour une production rentable. L'extrapolation est même utilisée dans une usine déjà construite même pour améliorer les conditions opératoires d'un nouveau produit, déjà testé avec succès à petite échelle, et devant, pour être rentable, être produit en grandes quantités (Tissot *et al.*, 2010).

Selon le procédé à extrapoler, la connaissance des aspects chimiques, mécaniques ainsi que celle des phénomènes liés à la cinétique, la thermodynamique ou l'hydrodynamique, sont d'une grande importance car ces connaissances affectent le type de réacteur, le dimensionnement et le régime de l'opération (Polyanin *et al.*, 2001).

Généralement, le processus de mise à l'échelle est réalisé par des procédures heuristiques. Cependant, ces méthodes empiriques ne donnent pas toujours les meilleurs résultats (Bisio and Kabel, 1986; Lemus Rodríguez *et al.*, 1998; Van de Wal and de Jager, 2001).

L'étape fondamentale dans la mise à l'échelle est de mettre en relation les données expérimentales d'un procédé avec un prototype en utilisant différentes approches : phénoménologique, empirique et de similitude.

Le calcul de la puissance nécessaire est seulement une partie de la conception d'un système agité. Dans un problème d'agitation, il existe différents objectifs bien définis tels que le temps de mélange pour deux liquides immiscibles, la vitesse de transfert de chaleur par unité de volume dans une cuve à double enveloppe ou la vitesse de transfert de matière entre les bulles dispersées dans un fluide et le fluide lui-même. Pour atteindre ces objectifs, il est nécessaire de déterminer l'agitation optimale assurant un certain degré d'homogénéité.

Les résultats obtenus sont reliés aux variables caractérisant l'agitation telles que les dimensions géométriques, la vitesse d'agitation, la puissance consommée et les propriétés physiques du mélange (masse volumique, viscosité, tension superficielle, etc.). Généralement, ces variables sont reliées en utilisant les nombres adimensionnels (Reynold, Froude, Weber, etc.) tel qu'il a déjà été discuté auparavant. Pour certains problèmes d'extrapolation, des corrélations généralisées existent dans la littérature (Uhl, 2012). Cependant, étant donnée la grande diversité des procédés existants, il est impossible d'utiliser une seule méthode d'extrapolation. Les méthodes proposées sont généralement basées sur la similarité géométrique car, même si dans certains cas il n'est pas possible d'avoir les mêmes formes et rapports géométriques entre les échelles, ceci reste la solution la plus simple. A l'inverse, lorsque la similarité géométrique est possible, il est fréquent que la similarité dynamique et la similarité cinématique ne puissent être obtenues en même temps. Pour cette raison, l'expérience et le bon jugement doivent toujours accompagner le processus de mise à l'échelle. Les principaux objectifs dans l'extrapolation d'un procédé d'agitation sont :

- avoir un mouvement équivalent du fluide (ex : agitation d'un fluide où les vitesses correspondantes dans des points équivalents sont proches aux deux échelles),
- avoir une suspension de solides équivalente, où les niveaux de suspension sont identiques ou similaires,
- avoir des vitesses de transfert équivalentes, où les transferts de matière et/ou d'énergie ayant lieu entre deux phases (liquide-solide, liquide-liquide) ont des vitesses identiques.

Généralement, un facteur de mise à l'échelle R est établi et est utilisé pour calculer toutes les dimensions du système extrapolé. La procédure peut être déclinée en trois étapes :

1. Détermination du facteur d'extrapolation R (équation 41).

$$R = \frac{D_2}{D_1} = \frac{H_2}{H_1} = \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{1/3} \quad \text{Équation 41}$$

Où :

D : diamètre [m],

H : hauteur [m],

V : volume de la cuve [m³].

2. La relation adéquate de mise à l'échelle est appliquée pour déterminer la vitesse d'agitation (N_2) à partir de l'équation 42 :

$$N_2 = N_1 \left(\frac{D_1}{D_2} \right)^n = N_1 \left(\frac{1}{R} \right)^n \quad \text{Équation 42}$$

Où :

$n = 1$ pour avoir un mouvement équivalent, correspondant à une vitesse en bout de pales constante,

$n = 2$ pour avoir une équivalence du régime d'écoulement, correspondant à un nombre de Reynolds constant,

$n = 2/3$ pour avoir des vitesses de transfert équivalentes, correspondant à une puissance par unité de volume constante qui équivaut à une surface de contact par unité de volume constante.

Il est important à noter que la valeur de n est basée sur des considérations théoriques et empiriques ainsi que sur les problèmes d'agitation auquel on est confronté.

3. Une fois que la vitesse d'agitation (N_2) est calculée, la puissance nécessaire peut être déterminée à partir des équations 25 et 26.

1.5 Application de la CFD pour l'extrapolation d'un système agité

Les critères globaux utilisés pour l'extrapolation des procédés sont basés sur des approximations idéales, afin de maintenir la valeur d'un paramètre de fonctionnement sur les deux échelles proposées. Cependant, ils négligent les phénomènes hydrodynamiques locaux car ils utilisent les valeurs moyennes des variables d'agitation, notamment la vitesse. Dans ce cadre, la connaissance du comportement hydrodynamique dans le domaine du système en chaque point doit permettre d'identifier l'écart associé par rapport aux critères globaux utilisés pour l'extrapolation. Pour résoudre ce problème, on dispose actuellement de la mécanique des fluides numérique (CFD) qui est un outil permettant de résoudre, dans une géométrie donnée, les équations fondamentales de la mécanique des fluides, spécifiquement

les équations de conservation de masse et de quantité de mouvement et éventuellement des équations pour modéliser l'effet de la turbulence (Fletcher, 1998 ; Gelves *et al.*, 2013).

La modélisation numérique à partir de la CFD a facilité la conception de nouveaux réacteurs même si la complexité est évidente, comme par exemple pour les procédés multiphasiques et les fluides non-newtoniens dans les cuves agitées. La mécanique des fluides numérique est également utilisée pour la compréhension des phénomènes de transfert dans les milieux complexes comme les aliments (Perrot *et al.*, 2011).

Dans la littérature, il existe un certain nombre d'études utilisant la CFD pour l'extrapolation d'un procédé. Ainsi, Gelves *et al.* (2013) ont utilisé la modélisation numérique CFD pour l'extrapolation d'un procédé. Ils ont évalué le comportement hydrodynamique d'un mélange liquide-gaz dans une cuve agitée en utilisant les critères empiriques de Re et P/V pour l'extrapolation. Les résultats numériques ont été exploités par analyse d'images afin d'étudier le comportement du système et en particulier la vitesse de la phase gaz qui détermine le temps de contact entre les phases. Ces résultats ont montré qu'en utilisant le critère de P/V , on obtient des profils de vitesse des bulles d'air similaires dans le fond du réacteur et dans les zones proches de l'agitateur.

D'autres auteurs ont effectué des études pour l'extrapolation des réacteurs agités contenant des particules solides dans un fluide. A partir des résultats en CFD, Waghmare *et al.* (2011) ont proposé un modèle semi-empirique pour déterminer la vitesse de décantation des particules à partir des paramètres hydrodynamiques. Ils ont validé le modèle en utilisant différents types d'agitateur et de géométrie pour des échelles de 10 à 4000 L. Dans une autre étude, Koh et Xantidis (1999) ont réalisé la simulation numérique de la production de perles de résines au sein d'un mélange agité. Ils ont considéré la distribution de la phase organique et le taux de dissipation turbulente, calculés par CFD, afin de proposer une corrélation pour estimer la taille finale des particules. Ce travail a permis de remplacer la cuve agitée par un mélangeur statique. L'objectif étant de diminuer le temps d'équilibre pour la formation de gouttelettes de tailles préétablies car cette durée est généralement plus faible pour un mélangeur statique que pour une cuve agitée, ce qui a été suggéré par Tatterson (1991) lors de la formation d'émulsions.

Les résultats obtenus par Letellier *et al.* (2002), pour l'extrapolation d'un procédé d'agitation en utilisant un agitateur multi-étapes, ont montré qu'il est impossible d'obtenir un comportement homologue lorsque les critères de similitude géométrique et les nombres adimensionnels sont utilisés. Ils ont donc proposé une procédure d'extrapolation à partir de la

comparaison entre les résultats expérimentaux et les résultats numériques en utilisant l'analyse d'images.

Abdolkarimi and Ganji (2014) ont développé un modèle à partir de la CFD pour étudier l'hydrodynamique d'un mélange de deux fluides non miscibles dans un mélangeur statique à l'échelle commerciale. Ce modèle prédit l'impact des paramètres hydrodynamiques tels que la longueur, le diamètre et l'arrangement des chicanes d'un mélangeur statique sur le degré de mélange et la chute de pression. Les trois paramètres offrant le plus d'impact étaient : le diamètre, le nombre total de chicanes qui détermine la longueur et la chute de pression qui est fonction des deux premiers paramètres.

A partir des éléments discutés, on peut conclure que l'extrapolation constitue une étape importante du développement d'un nouveau procédé de fabrication. En particulier, l'extrapolation d'un système d'agitation est complexe compte tenu des paramètres opératoires. Il faut trouver un compromis entre les résultats obtenus à partir des différents critères d'extrapolation tout en considérant le type de procédé ainsi que les phénomènes prédominants. Un des outils, utilisé pour faciliter la prise de décisions lors de la mise à l'échelle d'un procédé, est la CFD car elle permet d'analyser le comportement hydrodynamique du mélange et de les relier aux phénomènes présents dans le système (mélange, mise en suspension, transferts, réactions, etc.). Cependant, la base pour l'utilisation de cet outil est la connaissance des propriétés physicochimiques du système (masse volumique, comportement rhéologique, cinétique chimique, etc.). De plus, afin d'appliquer la CFD pour l'extrapolation du procédé, il est nécessaire de disposer d'un certain nombre de résultats expérimentaux à petite échelle. L'expérimentation à l'échelle laboratoire est donc l'étape incontournable pour le développement et l'extrapolation de tout procédé.

2. METHODOLOGIE

2.1 Stratégie d'extrapolation du système d'agitation

La figure 55 montre la stratégie utilisée pour l'extrapolation du système d'agitation dans le cas discontinu (réacteur agité) et continu (agitateur statique), à l'aide de la simulation par CFD.

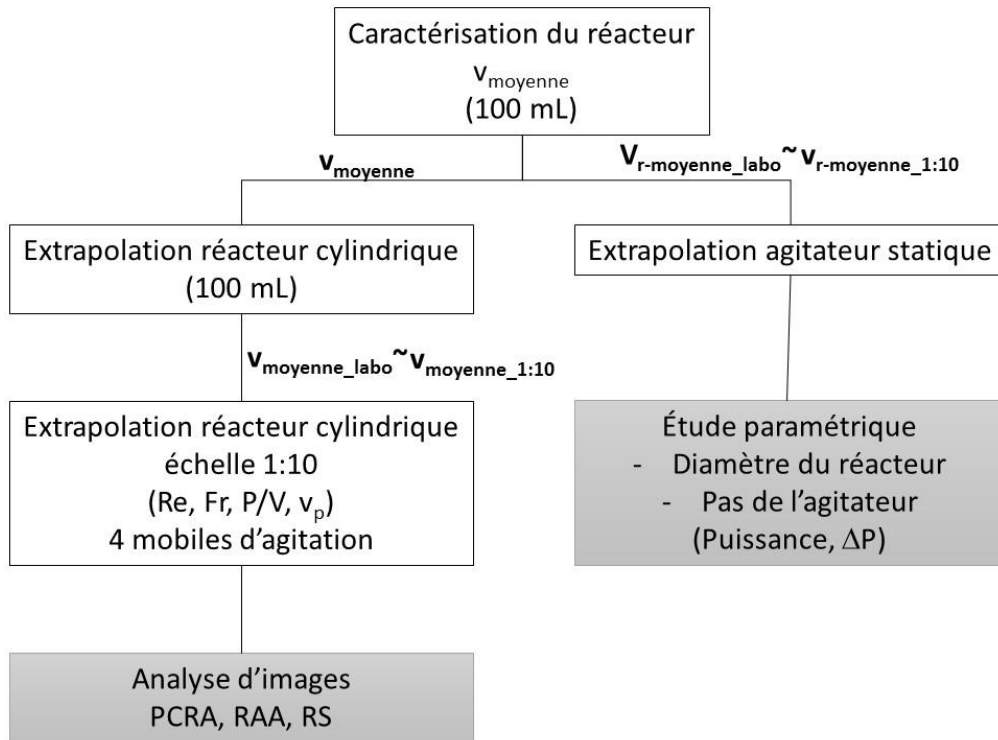


Figure 55 : Stratégie d'extrapolation du système d'agitation.

Dans le premier cas (réacteur agité), la caractérisation du système a été réalisée en déterminant la vitesse moyenne d'écoulement ($v_{moyenne}$) dans le domaine du système (équation 43).

$$v_{moyenne} = \frac{1}{V} \int v(x, y, z) dV = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^n v_i |V_i| \quad \text{Équation 43}$$

Où :

$v_{moyenne}$: vitesse moyenne volumique [$m.s^{-1}$],

$v(x, y, z)$: vitesse angulaire dans chaque point du domaine [$m.s^{-1}$],

v_i : vitesse dans un élément différentiel de volume [$m.s^{-1}$],

V : volume du domaine [m^3],

V_i : volume d'un élément différentiel de volume [m^3],

n : nombre d'éléments finis.

Ensuite, la mise à l'échelle du réacteur à échelle laboratoire (cylindrique) a été réalisée avec un facteur 1:10. Etant donné que la plupart des réacteurs industriels discontinus ont une géométrie cylindrique, l'extrapolation a été réalisée, par la suite, pour cette forme de système (échelle 1:10) en utilisant 4 mobiles d'agitation tangentielle différents (plaque perforée, demi-

lune, ancre et trois pales), ainsi que les critères d'extrapolation décrits précédemment (Re , Fr , P/V , v_p). Ceci afin de déterminer la vitesse moyenne d'agitation correspondante pour chaque critère ($v_{moyenne_1:10}$). Des simulations CFD ont été réalisées par la suite en utilisant le logiciel Ansys Fluent[®] 14.5, pour toutes les vitesses déterminées et pour chaque mobile d'agitation. La vitesse moyenne du fluide a été déterminée en utilisant l'équation 30 et le critère d'extrapolation, ayant la vitesse moyenne la plus proche de celle obtenue pour le réacteur sphérique de 100 mL, a été choisi pour chaque mobile.

Étant donné que la vitesse d'agitation ne permet pas de décrire complètement le comportement hydrodynamique du système, on a défini trois paramètres : le Plan Critique Représentatif de l'Agitation (PCRA), la Région d'Agitation Adéquate (RAA) et la Région de Stagnation (RS). Ces trois critères ont été déterminés pour les 4 systèmes ayant la vitesse moyenne d'agitation la plus proche entre les deux échelles à l'aide de l'analyse d'images, en utilisant le logiciel Image J[®]. A partir de cette analyse, les meilleures configurations d'extrapolation ont été déterminées et des expériences de validation ont été réalisées.

Dans le deuxième cas (agitateur statique), étant donné que le système est continu, la vitesse d'écoulement axiale n'a pas été considérée car elle est intrinsèque au mouvement du fluide de l'entrée vers la sortie du réacteur. Le paramètre caractéristique de l'agitation considéré est donc la vitesse moyenne sur le plan radial ($v_{radiale_labo}$). Par conséquent, ce paramètre a été utilisé comme critère d'extrapolation du réacteur agité vers l'agitateur statique.

Un agitateur statique hélicoïdal commercial (Sri Pumps & Fittings Industrial Corp.) a été choisi car ce type d'agitateur est conseillé pour le mélange des fluides avec des viscosités allant jusqu'à 1,5 Pa.s et pour des mélanges contenant des solides (*slurry*). La géométrie a été réalisée à l'aide du logiciel CAD Solidworks[®] et des simulations par CFD ont été faites en utilisant le logiciel ComsolMultiphysics[®] 4.3, en raison de la compatibilité entre les deux logiciels. Le diamètre standard d'un pouce (2,54 mm) a été retenu comme point de départ et une étude paramétrique a été réalisée pour déterminer la vitesse d'entrée permettant d'obtenir la même vitesse radiale que pour le réacteur agité. Ensuite, la longueur nécessaire du réacteur a été déterminée en considérant un temps de séjour égal au temps de réaction dans le réacteur discontinu. Finalement, une étude paramétrique sur le diamètre du réacteur et le pas de l'agitateur a été effectuée. Les performances ont été comparées à partir de la perte de charge calculée ainsi que la puissance de pompage nécessaire pour chaque système. Les détails pour chaque étape sont donnés ci-après.

2.2 Extrapolation du réacteur discontinu

Les expériences à l'échelle laboratoire ont été réalisées dans un ballon sphérique en verre borosilicaté d'une capacité maximale de 250 mL. Le ballon est rempli avec 100 mL du mélange résine/sirop et agité à l'aide d'un agitateur de forme semi-circulaire. La vitesse d'agitation permettant les performances souhaitées pour la réaction a été déterminée précédemment comme étant égale à 150 tr.min^{-1} ($15,71 \text{ rad.s}^{-1}$). Tel qu'il a été montré lors de l'étude rhéologique, le mélange peut être considéré comme un fluide newtonien pseudo-homogène. De même, les propriétés physiques (masse volumique et viscosité) ont été déterminées au chapitre 3. Le domaine d'étude (100 mL) consiste en une section sphérique représentée par la figure 56 et délimitée par la paroi interne du réacteur ainsi que par les parois externes de l'agitateur.

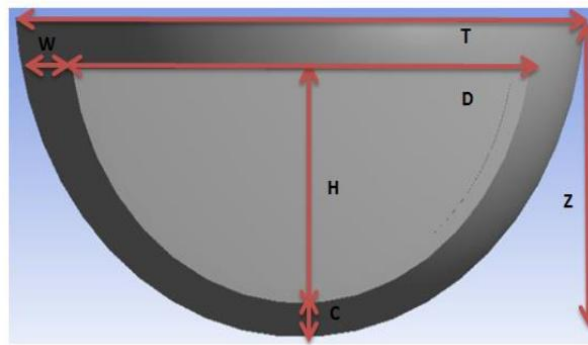


Figure 56 : Domaine d'étude pour le système à échelle laboratoire.

Où :

C : distance entre le mobile d'agitation et la paroi du réacteur dans la partie inférieure [m],

D : diamètre du mobile d'agitation [m],

H : hauteur du mobile d'agitation [m],

T : diamètre du réacteur cylindrique [m],

W : distance entre le mobile d'agitation et la paroi du réacteur dans la partie supérieure [m],

Z : hauteur du réacteur cylindrique [m].

La considération fondamentale pour l'extrapolation est que la réaction de caramélisation est contrôlée par le transfert de matière et d'énergie dans le système. De telle manière qu'une agitation similaire dans différentes géométries et à différentes échelles aura un comportement réactionnel similaire (rendement, distribution des produits, etc.). En partant de cette considération, la première étape consiste à caractériser le système agité à partir de la vitesse

moyenne d'écoulement ($v_{moyenne}$) déterminée à partir de l'équation 43. Afin de déterminer ce paramètre, des simulations par CFD ont été réalisées à partir de l'approche présentée ci-après.

2.2.1 Approche du problème par CFD

Les simulations par CFD ont été effectuées à l'aide du logiciel ANSYS® FLUENT 14.5. Ce logiciel permet d'effectuer des simulations en matière de mécanique des fluides. Le logiciel permet de résoudre des systèmes d'équations à dérivées partielles en mettant en œuvre la méthode des éléments finis. Afin de résoudre les équations, les domaines doivent être préalablement discrétisés.

Cette étape de discrétisation, appelée également maillage, est la première et la plus critique car elle détermine les éléments dans lesquels seront calculées les variables d'écoulement. Il est important avant de lancer une campagne de simulations de s'assurer de l'indépendance de la solution avec la taille de la maille. Par conséquent, des essais préalables ont été réalisés et ont montré que, pour le système étudié, un maillage composé de $2,5 \times 10^6$ éléments tétraédriques assure une qualité satisfaisante et une bonne stabilité de la solution.

2.2.1.1 Modèle mathématique

Une fois déterminé le domaine d'étude (géométrie), l'étape suivante consiste à proposer le modèle à résoudre. Dans ce cas, il s'agit du système d'équations de Navier-Stokes composé par l'équation de continuité et l'équation de bilan de la quantité de mouvement, pour un fluide newtonien incompressible sous régime laminaire. De plus, il faut considérer le régime temporel qui, dans le cas considéré, est stationnaire (indépendance du temps). A partir de ces considérations, le modèle mathématique est exprimé par les équations 44 et 45 :

Équation 44

Équation 45

Où :

v : vecteur vitesse [$m.s^{-1}$],

ρ : masse volumique [$kg.m^{-3}$],

P : pression [Pa],

μ : viscosité du fluide [Pa.s],

F : force externe exercée sur le système (ex. gravitationnelle) [$N.m^{-3}$].

2.2.1.2 Géométrie et conditions aux limites

La figure 57 montre le domaine de calcul (Ω) composé par le fluide ainsi que les conditions aux limites établies pour le système. Tel qu'il est représenté sur la figure, le domaine dispose de 3 types de limite distincts : paroi ($\delta\Omega_{\text{paroi}}$), agitateur ($\delta\Omega_{\text{agitateur}}$) et surface ($\delta\Omega_{\text{surface}}$).

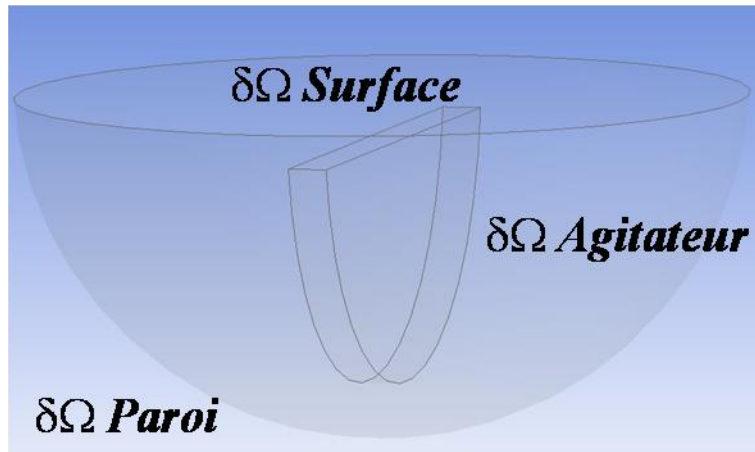


Figure 57 : Conditions aux limites pour le réacteur agité discontinu.

La condition $\delta\Omega_{\text{paroi}}$ représente la frontière entre le fluide et la paroi du réservoir. Normalement, elle représente le point de cisaillement maximal et de vitesse minimale. En régime laminaire, ceci correspond mathématiquement à la condition d'adhérence ($v = 0$).

La condition $\delta\Omega_{\text{agitateur}}$ représente l'interface entre la paroi de l'agitateur et le fluide. Étant donné que l'agitateur est considéré comme une paroi solide, elle correspond à une condition de vitesse angulaire constante et égale à la vitesse d'agitation ($\omega = \text{constante}$).

Finalement, la condition $\delta\Omega_{\text{surface}}$ représente la frontière de la surface libre du fluide en contact avec l'air. Une bonne approximation consiste à proposer une contrainte de cisaillement nulle pour cette limite.

L'établissement de la géométrie, le modèle à résoudre, les conditions aux limites et la qualité du maillage sont les éléments nécessaires pour la réalisation des simulations par CFD.

2.2.2 Mise à l'échelle du réacteur (1:10)

Une fois caractérisé le système à l'échelle laboratoire, l'extrapolation du système agité (facteur 1:10) a été réalisée en deux étapes. D'abord, il a été proposé un système homologue en forme (sphérique) avec le même type d'agitateur ; c'est-à-dire une extrapolation par similarité

géométrique. Le tableau 30 montre les valeurs pour les dimensions caractéristiques à l'échelle laboratoire et à l'échelle 1:10.

Tableau 30 : Dimensionnement du système à l'échelle laboratoire et à l'échelle 1:10.

| Dimension caractéristique | Laboratoire - 100 mL [cm] | Echelle 1:10 - 1 L [cm] |
|---------------------------|---------------------------|-------------------------|
| D | 6,4 | 12,8 |
| H | 2,5 | 4,9 |
| Z | 3,9 | 7,9 |
| T | 8,5 | 17 |
| C | 0,7 | 1,5 |
| W | 0,7 | 1,4 |

Ensuite, un changement de géométrie a été proposé pour dimensionner un réacteur agité de forme cylindrique. Ceci est dû au fait que ce type de réacteur est le plus utilisé aux échelles pilote et industrielle. De manière complémentaire, dans ce deuxième cas, 4 mobiles d'agitation tangentielle différents ont été proposés : semi-circulaire, ancre, plaque perforée et trois pales. La figure 58 montre une comparaison entre le système sphérique original et le système cylindrique avec leurs dimensions caractéristiques. Les dimensions du réacteur cylindrique (H/D) ont été calculées en respectant les critères empiriques proposés pour ce type de système ($H = D$) et pour un volume de 1 L. Le tableau 31 montre une comparaison entre les dimensions des deux systèmes extrapolés. Les dimensions pour les mobiles sont présentées dans le tableau 32 et une représentation graphique des mobiles est montrée dans la figure 59.

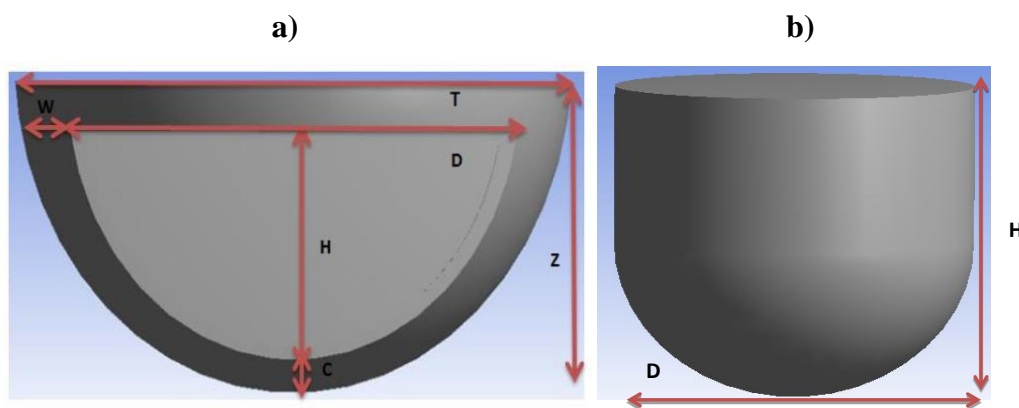


Figure 58 : Comparaison entre le réacteur sphérique (a) et cylindrique (b) (dimensions caractéristiques).

Tableau 31 : Dimensions caractéristiques pour les réacteurs sphérique et cylindrique avec un facteur de mise à l'échelle 1:10.

| Dimension caractéristique | Échelle 1:10 sphérique [cm] | Échelle 1:10 cylindrique [cm] |
|---------------------------|-----------------------------|-------------------------------|
| D | 12,8 | 11,6 |
| H | 4,9 | 11,6 |
| Z | 7,9 | - |
| T | 17 | - |
| C | 1,5 | - |
| W | 1,4 | - |

Tableau 32 : Dimensions des mobiles d'agitation proposés pour le réacteur cylindrique.

| Dimension caractéristique | Semi-circulaire [cm] | Ancre [cm] | Plaque perforée [cm] | Trois pales [cm] |
|---------------------------|----------------------|------------|----------------------|------------------|
| D | 4,8 | 11,0 | 5,8 | 5,0 |
| H | 9,5 | 9,0 | 5,8 | 5,8 |

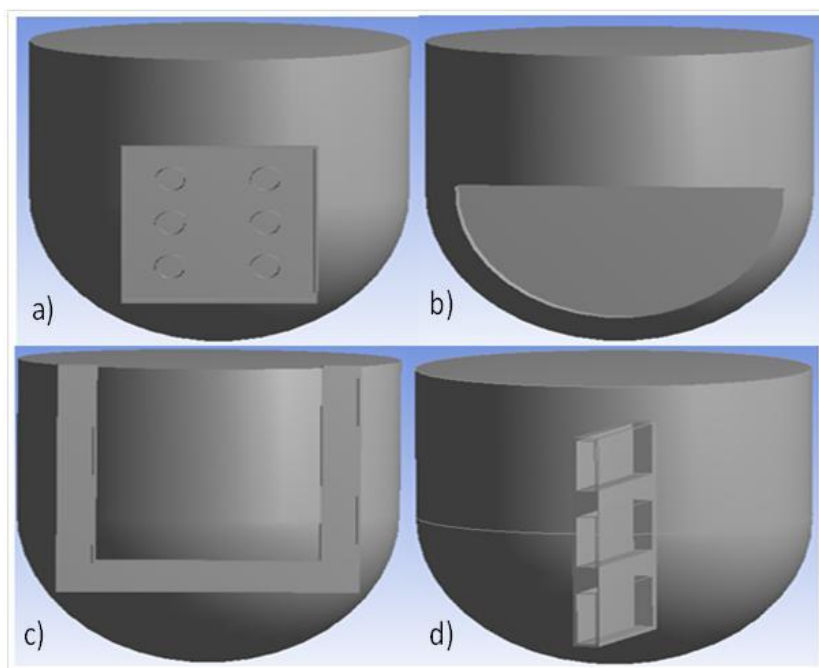


Figure 59 : Représentation schématique des mobiles d'agitation proposés pour le réacteur cylindrique : a) plaque perforée, b) semi-circulaire c) ancre et d) trois pales.

Après avoir déterminé les dimensions caractéristiques des différents systèmes, l'extrapolation des paramètres d'agitation et notamment les vitesses d'agitation respectives ont été calculées en utilisant les critères d'agitation. Les critères utilisés dans cette étude ont été : le nombre de Reynolds (Re), le nombre de Froude (Fr), la puissance volumique (P/V) et la vitesse en bout des pales (v_p). Pour chaque configuration (réacteur-critère), la simulation par CFD a permis de calculer la vitesse moyenne ($v_{moyenne}$) d'écoulement afin de comparer la performance de l'agitation avec celle du système à l'échelle laboratoire.

2.2.3 Critères de comparaison et analyse d'images

Une comparaison qualitative des résultats de simulation par CFD a montré que la vitesse moyenne d'écoulement ne permet pas d'assurer un comportement hydrodynamique entre les différents systèmes. Cependant, les études trouvées dans la littérature ne proposent pas des critères au-delà des simples comparaisons qualitatives. En conséquence, il a été proposé l'utilisation de l'analyse d'image et de deux critères de comparaison afin de réaliser une analyse quantitative plus exhaustive des résultats de simulation.

Les analyses d'image ont été réalisées à l'aide du logiciel Image J[®] qui est un logiciel du domaine publique développé par le *National Institutes of Health (NIH)*. Il permet de montrer, éditer, analyser, traiter et imprimer des images de 8 à 32 bits. Le logiciel accepte les formats standards d'image les plus courants (JPEG, GIF, TIFF, BMP, etc.) et dispose des outils pour réaliser l'analyse scientifique des images multidimensionnels.

Les résultats de la simulation se trouvent dans un domaine tridimensionnel. Aussi, afin de simplifier l'analyse, il a été défini le Plan Critique Représentatif de l'Agitation (PCRA) comme étant le plan-2D perpendiculaire à la surface de l'agitateur et passant par le centre géométrique. Ce plan bidimensionnel est composé par les points les plus éloignés de la surface de l'agitateur et représente donc la zone la moins agitée du système (figure 60). Le PCRA étant défini, les deux critères de comparaison quantitative proposés sont :

- la Région d'Agitation Adéquate (RAA), définie comme la région où la vitesse d'agitation est égale ou supérieure à la vitesse moyenne d'écoulement ($v_{moyenne}$),
- la Région de Stagnation (RS), définie comme la région où le fluide se déplace à faible vitesse (proche de zéro). Il a été défini arbitrairement une valeur égale à 10% de $v_{moyenne}$ comme étant la limite pour la détermination de cette région.

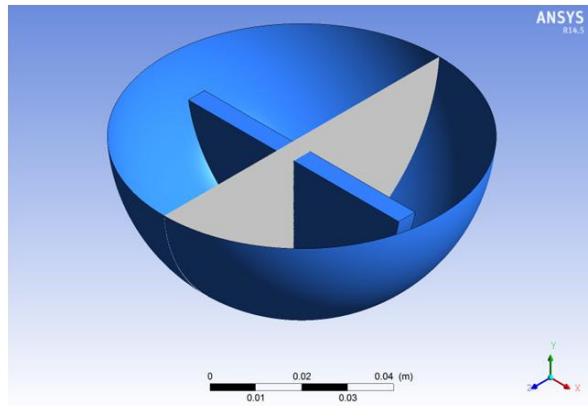


Figure 60 : Représentation du PCRA dans le système agité.

Les critères de comparaison étant définis, la méthodologie pour l'analyse quantitative des résultats peut être déclinée en plusieurs étapes :

- extraire à partir de Fluent l'image 2D représentant le champ de vitesses dans le PCRA,
- binariser l'image en utilisant comme limite $v_{moyenne}$ afin de mettre en évidence la région où la vitesse angulaire est supérieure à cette limite. La région ainsi déterminée est, par définition, égale à la RAA,
- calculer la fraction qui représente RAA par rapport à la surface totale du PCRA (%RAA),
- binariser l'image en utilisant comme limite la valeur égale à 10% de la $v_{moyenne}$ pour mettre en évidence la région où la vitesse angulaire est inférieure à cette limite. La région ainsi déterminée est par définition égale à la RS,
- calculer la fraction qui représente RS par rapport à la surface totale du PCRA (%RS).

Ces critères offrent un moyen pour réaliser la comparaison des performances des systèmes agités. Cependant, dans tous les cas, on cherche à obtenir la valeur maximale pour %RAA et la valeur minimale pour %RS.

2.3 Extrapolation vers le système continu

Tel qu'il a déjà été mentionné pour l'extrapolation vers le procédé continu, un agitateur statique hélicoïdal commercial a été proposé comme point de départ (Sri Pumps & Fitting Industrial Corp.). La géométrie a été réalisée à l'aide du logiciel Solidworks[®] en raison de sa complexité. La compatibilité entre ce logiciel et ANSYS[®] Fluent n'étant pas assurée, il a été décidé de réaliser la simulation de ce système en utilisant COMSOL[®] Multiphysics 4.3.

Pour réaliser l'extrapolation du système discontinu (cuve agitée) vers le système continu (agitateur statique), deux considérations ont été établies :

- en sachant que l'opération fondamentale pour le bon déroulement de la réaction est l'agitation, l'agitateur statique doit avoir une performance équivalente à celle du système à l'échelle laboratoire. Le mobile d'agitation utilisé dans le réacteur discontinu est de type tangentiel et pour cette raison la composante de la vitesse qui contribue principalement à fournir l'énergie d'agitation se trouve sur le plan radial (plan (xz), cf. figure 61). Par conséquent, l'objectif principal de l'agitateur statique doit être conçu pour fournir la même vitesse moyenne radiale (plan (yz), cf. figure 61) que sur le système de cuve agitée ($v_{radiale_discontinu} = v_{radiale_continu}$).
- la deuxième considération est en rapport avec le temps de résidence dans le réacteur continu, lequel doit être équivalent au temps de réaction déterminé dans le réacteur discontinu (45 min). Ce paramètre permet alors de calculer la longueur du réacteur.

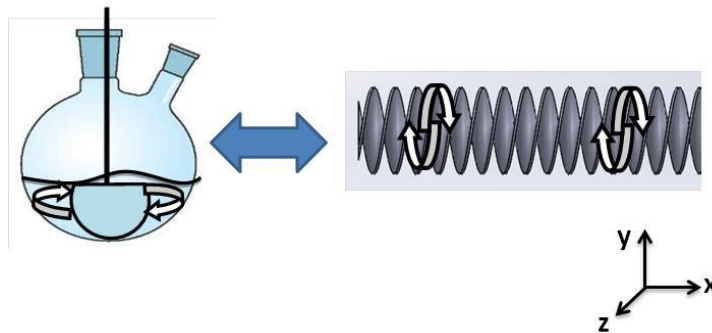


Figure 61 : Considération pour l'extrapolation du réacteur discontinu au réacteur continu.

2.3.1 Approche du problème par CFD

Comme dans le cas de la cuve agitée, l'établissement de la géométrie, le modèle à résoudre, les conditions aux limites et la qualité du maillage sont les éléments nécessaires pour la réalisation des simulations par CFD. Les simulations pour modéliser le réacteur continu ont été effectuées en utilisant COMSOL Multiphysics 4.3. Ce logiciel est un solveur d'équations à dérivées partielles par la méthode des éléments finis, avec des fonctionnalités pour modéliser des processus complexes, impliquant des phénomènes de transfert simultanés.

2.3.1.1 Modèle mathématique

Comme dans le cas précédent, le modèle mathématique est représenté par le système d'équations de Navier-Stokes. En régime stationnaire, il est composé par l'équation de continuité (équation 44) et l'équation de bilan de la quantité de mouvement (équation 45), pour un fluide newtonien incompressible sous régime laminaire.

2.3.1.2 Géométrie et conditions aux limites

La géométrie est représentée par un tube cylindrique où l'entrée est placée à gauche, la sortie à droite, l'enveloppe cylindrique représente la paroi du tube et une surface interne représente l'hélice qui fournit le mouvement d'agitation. La figure 62 montre le domaine de calcul (Ω) composé par le fluide ainsi que les conditions aux limites établies pour le système. Le domaine dispose de 3 types de limite distincts : paroi ($\delta\Omega_{\text{paroi}}$), entrée ($\delta\Omega_{\text{agitateur}}$) et sortie ($\delta\Omega_{\text{surface}}$).

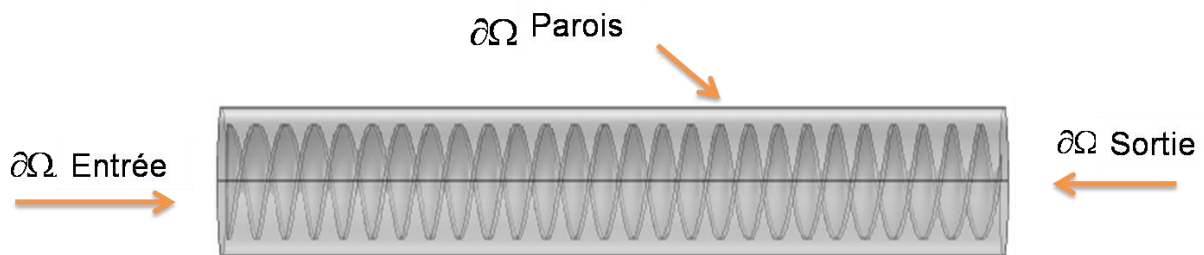


Figure 62 : Conditions aux limites pour l'agitateur statique.

La condition $\delta\Omega_{\text{paroi}}$ représente d'une part la frontière entre le fluide et la paroi interne du tube, et d'autre part la frontière entre le fluide et la surface externe de l'hélice. Normalement, elle représente le point de cisaillement maximal et de vitesse minimale. En régime laminaire, ceci correspond mathématiquement à la condition d'adhérence exprimée par $v = 0$.

La condition $\delta\Omega_{\text{entrée}}$ représente l'entrée du fluide au réacteur tubulaire. Lors de la définition des conditions aux limites, il faut prendre en compte la stabilité du calcul : la résolution des équations se fait de manière approchée, en plusieurs étapes, et il importe que l'on se rapproche à chaque étape de la solution (convergence, calcul stable). Les conditions aux limites donnant le calcul le plus stable sont : une entrée sur laquelle on impose une vitesse ou un débit et une sortie sur laquelle on impose une pression. Dans ce cas, une vitesse d'entrée ($v = \text{constante}$) est imposée. Une étude paramétrique réalisée sur cette variable permet de déterminer la valeur

nécessaire pour satisfaire la première considération pour l'extrapolation ($v_{radiale_discontinu} = v_{radiale_continu}$).

Enfin, la condition $\delta\Omega_{sortie}$ représente l'ouverture à la sortie du réacteur. Pour des questions de stabilité de solution, discutées précédemment, on a imposé une condition de pression de référence constante ($P = 0$).

2.3.2 Étude paramétrique de l'agitateur statique

Les dimensions caractéristiques de l'agitateur statique sont le diamètre du tube (d_{tube}), le diamètre de l'hélice ($d_{hélice}$), le pas d'hélice (pas) et la longueur (l_{tube}). La dernière dimension est dépendante du temps de séjour et elle doit donc être calculée à partir du débit d'entrée et du temps de réaction. Quant aux trois premières dimensions, une étude paramétrique a été proposée pour étudier leurs effets sur la performance du réacteur. Le diamètre du tube et le diamètre de l'hélice sont établis par le constructeur pour des configurations standards. Le tableau 33 montre les dimensions pour des agitateurs statiques de diamètre nominal compris entre 0,5 et 2 pouces (inches en anglais), qui ont été utilisés dans cette étude. Pour le pas d'hélice, une étude paramétrique a été effectuée pour des valeurs comprises entre 1 et 4 cm. A partir des résultats de simulation, les conditions d'opération adéquates sont déterminées pour chaque configuration et ultérieurement une comparaison a été réalisée en termes de perte de charge et puissance de pompage nécessaire.

Tableau 33 : Dimensions de l'agitateur statique en fonction du diamètre nominal.

| Diamètre nominal [in] | d_{tube} [cm] | $d_{hélice}$ [cm] |
|--------------------------|--------------------|----------------------|
| 1,0 | 3,4 | 2,5 |
| 2,0 | 6,8 | 5,1 |
| 3,0 | 10,2 | 7,7 |
| 4,0 | 13,6 | 10,3 |

3. RESULTATS

3.1 Caractérisation du réacteur à l'échelle laboratoire

Le système utilisé au laboratoire a été caractérisé à l'aide du champ de vitesse évalué à différentes hauteurs dans le fluide. Ainsi, la figure 63 montre que les vitesses maximales (couleur rouge) se trouvent en bout d'agitateur. La vitesse angulaire commence à diminuer en étant plus faible dans la région proche de la paroi et dans le plan perpendiculaire à l'agitateur. Il est observé également l'existence d'une grande dispersion de la vitesse angulaire dans le domaine d'étude, allant de 0 à 0,018 m.s⁻¹.

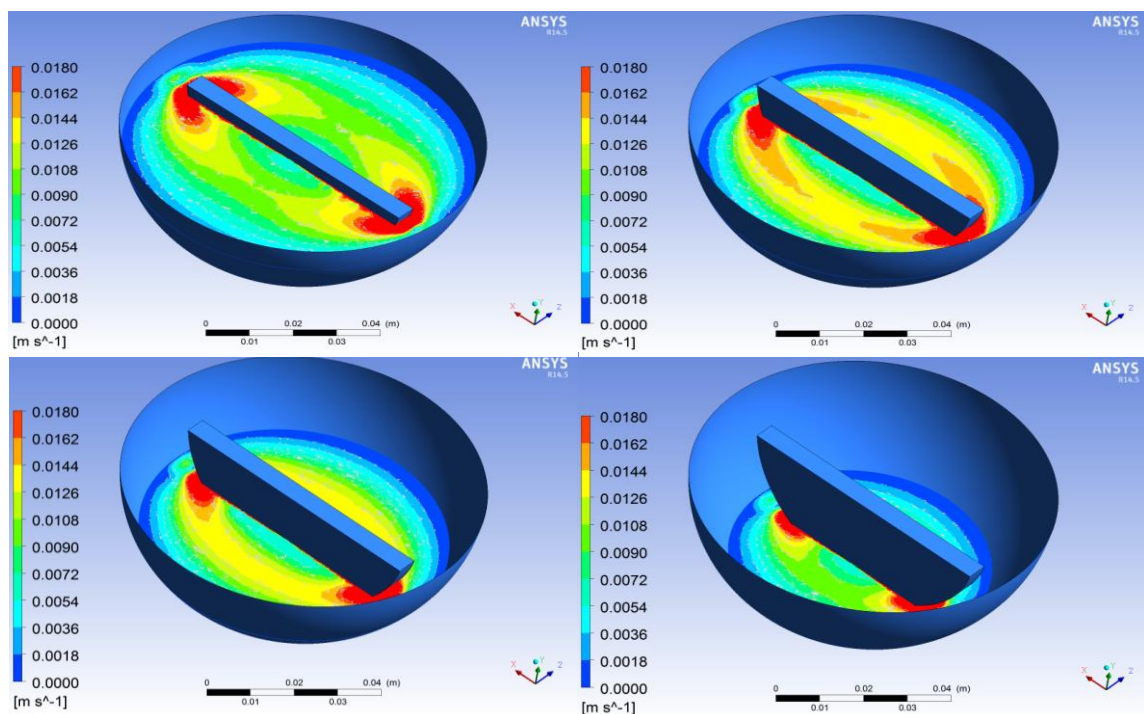


Figure 63 : Champs de vitesse pour le système à l'échelle laboratoire à différentes hauteurs.

La vitesse moyenne d'écoulement ($v_{moyenne}$) dans le domaine a été calculée à l'aide du logiciel et une valeur de $1,25 \times 10^{-2}$ m.s⁻¹ a été obtenue. En établissant cette valeur comme limite pour l'affichage du champ de vitesse dans le PCRA (cf. figure 64a - surface grise), on obtient le champ de vitesse montré dans la figure 64b. De cette manière, on peut distinguer la Région d'Agitation Adéquate (RAA) représentée par la zone de couleur rouge. L'image est ensuite traitée et analysée à l'aide du logiciel Image J[®]. Le logiciel permet alors de calculer le pourcentage de la surface correspondant à la RAA (cf. figure 65a), le résultat obtenu est de

12,44%. Un traitement similaire permet de déterminer la Région de Stagnation en utilisant comme valeur limite 10% de $v_{moyenne}$ ($1,25 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$), montrée en couleur verte dans la figure 65b et dont le pourcentage calculé est de 10,6%. Les valeurs de RAA et RS ainsi déterminées ont été utilisées pour la comparaison des performances des différents systèmes.

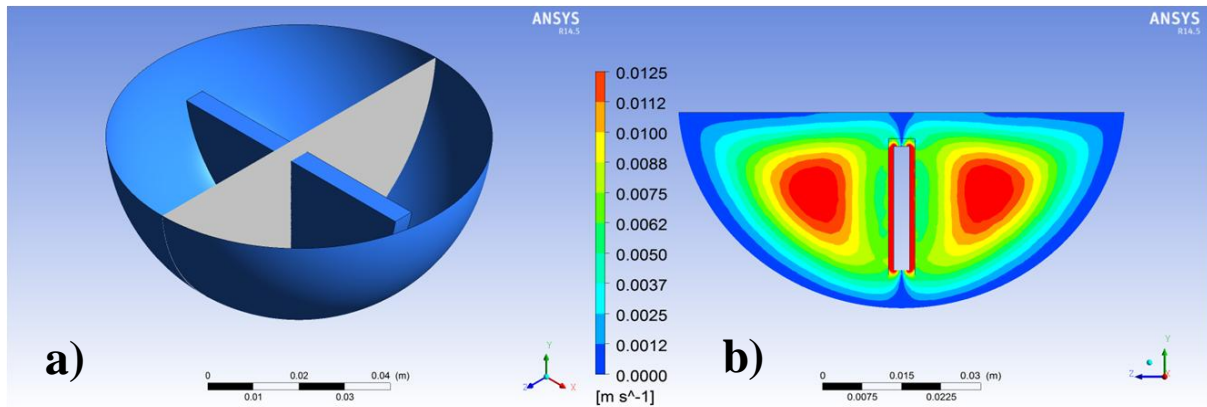


Figure 64 : Détermination de la RAA sur le PCRA pour le système à l'échelle laboratoire.

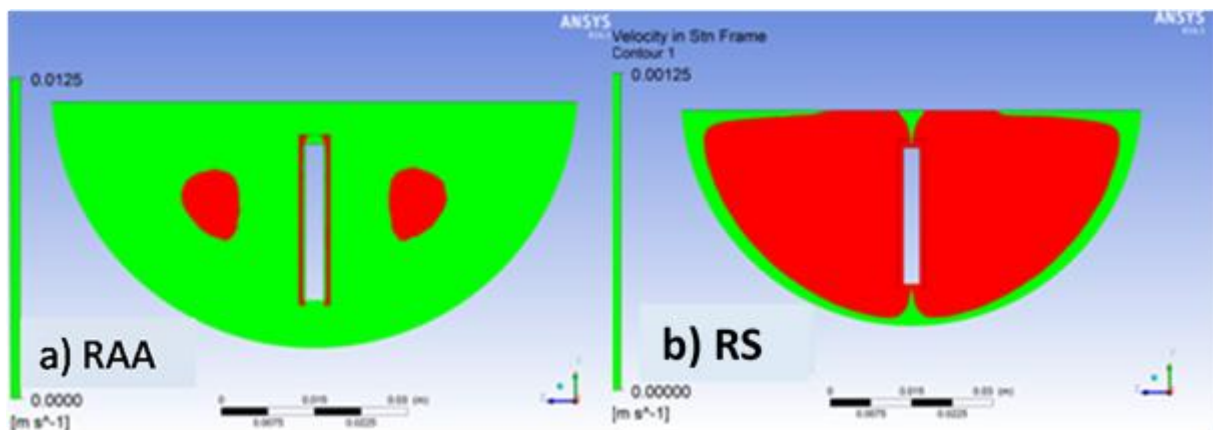


Figure 65 : Détermination de la région d'agitation appropriée (RAA) et de la région morte (RS) pour le système du laboratoire.

3.2 Mise à l'échelle du réacteur agité

La vitesse d'agitation à l'échelle laboratoire est de $2,5 \text{ s}^{-1}$, ce qui correspond à une vitesse angulaire de $15,7 \text{ rad.s}^{-1}$. A partir de cette valeur (N_{lab}) et en utilisant l'équation générale de mise à l'échelle, il est possible de déterminer la vitesse d'agitation $N_{(1:10)}$, pour chaque critère d'extrapolation. Les formules utilisées sont montrées ci-après pour les cas du nombre de Reynolds (Re), du nombre de Froude (Fr), de la puissance volumique (P/V) et de la vitesse en bout de pales (v_p), correspondant aux critères employés dans cette étude.

En utilisant le nombre de Reynolds (Re) :

$$\text{---}$$

Équation 46

En utilisant le nombre de Froude (Fr) :

$$\text{---}$$

Équation 47

En utilisant la puissance volumique (P/V) :

$$\text{---}$$

Équation 48

En utilisant la vitesse en bout de pales (v_p) :

$$\text{---}$$

Équation 49

Où :

N_{lab} : vitesse d'agitation pour le système à l'échelle 100 ml [rad.s^{-1}],

D_{lab} : diamètre de l'agitateur à l'échelle 100 ml [m],

$N_{(1:10)}$: vitesse d'agitation du système extrapolé (1:10) [rad.s^{-1}],

$D_{(1:10)}$: diamètre extérieur de l'agitateur du système extrapolé (1:10) [m].

3.2.1 Réacteur sphérique

Pour la première étape, une extrapolation par similarités géométrique (sphérique) et dynamique a été proposée. Les valeurs des vitesses d'agitation calculées pour chaque critère d'extrapolation et pour un facteur d'échelle 1:10 sont présentées dans le tableau 34. Des simulations par CFD ont permis de calculer également dans chaque cas la vitesse moyenne d'écoulement. On peut constater que les valeurs de $v_{moyenne}$ sont dans tous les cas inférieures à la valeur obtenue pour le système à l'échelle laboratoire ($1,25 \times 10^{-2} \text{ m.s}^{-1}$). Le seul critère ayant une valeur proche pour la vitesse moyenne $v_{moyenne}$ est le nombre de Froude. Ceci signifie, pour cette géométrie, que pour avoir des vitesses d'agitation similaires aux deux échelles, il faut équilibrer les forces d'inertie et les forces gravitationnelles.

Tableau 34 : Valeurs de la vitesse d'agitation calculées pour chaque nombre adimensionnel.

| Critère d'extrapolation | Vitesse d'agitation [rad.s ⁻¹] | $v_{moyenne}$ [m.s ⁻¹] |
|-------------------------|--|---|
| <i>Re</i> | 3,92 | $0,38 \times 10^{-2}$ |
| <i>Fr</i> | 11,10 | $1,13 \times 10^{-2}$ |
| <i>P/V</i> | 9,89 | $0,99 \times 10^{-2}$ |
| v_p | 7,85 | $0,77 \times 10^{-2}$ |

Afin de comparer la performance des systèmes d'agitation, en utilisant *Fr* comme critère d'extrapolation, la RAA et la RS ont été déterminées. Les figures 66 et 67 présentent la comparaison des systèmes aux deux échelles. Rappelons que pour le système à l'échelle laboratoire, la RAA représente 12,44% de la surface totale. Comme il était attendu, dans le cas du système extrapolé, cette valeur est de seulement 2,89%. La raison est que, même dans ce cas, la vitesse $v_{moyenne}$ est inférieure à celle trouvée à l'échelle laboratoire. Cette diminution de l'intensité d'agitation pourrait entraîner une diminution de la vitesse de transfert de matière dans le mélange réactionnel et par conséquent une possible diminution du rendement.

En ce qui concerne la RS, la valeur obtenue à l'échelle laboratoire correspond à 10,6% de la surface totale alors que, pour le système extrapolé, cette valeur est de 22,8%. Ces résultats montrent que pour le système extrapolé avec un facteur 1:10 et une similarité géométrique, on obtient de manière générale des vitesses d'écoulement inférieures, une diminution de l'homogénéité du système et une augmentation de la zone à faibles vitesses. Ceci implique une agitation moins efficace pouvant générer une diminution du rendement en DAF et, en tout cas, un comportement différent des phénomènes de transfert (matière et énergie).

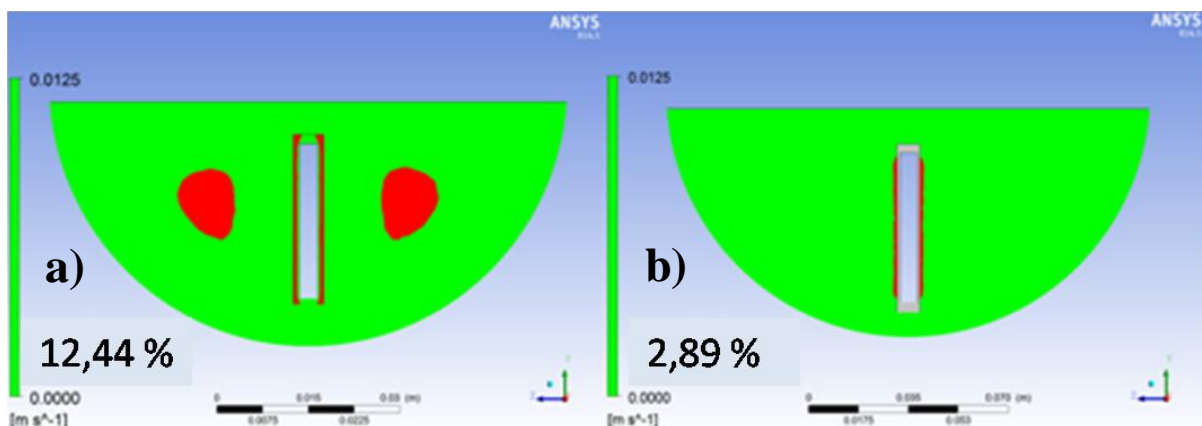


Figure 66 : RAA (rouge) pour le système à l'échelle laboratoire (a) et pour le système extrapolé avec similarité géométrique (b).

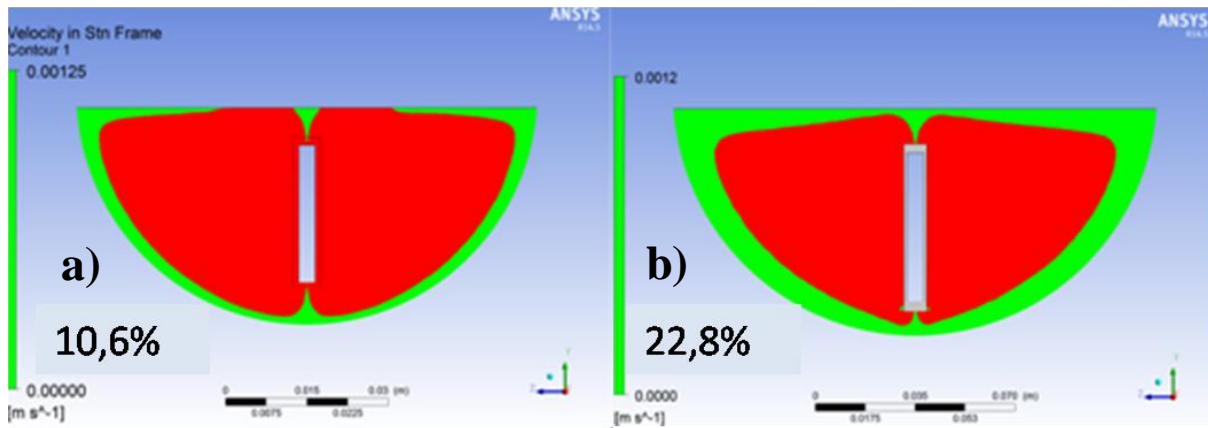


Figure 67 : RS (verte) pour le système à l'échelle laboratoire (a) et pour le système extrapolé avec similarité géométrique (b).

3.2.2 Réacteur cylindrique

Pour les extrapolations réalisées, dans le cas du réacteur cylindrique, quatre types d'agitateurs ont été proposés : semi-circulaire, ancre, trois pales et plaque perforée. Le tableau 35 montre les résultats pour chaque critère d'extrapolation. Dans ce tableau, il est indiqué en gras la vitesse d'agitation permettant d'avoir la vitesse $v_{moyenne}$ la plus proche de celle obtenue pour le système à l'échelle laboratoire ($1,25 \times 10^{-2} \text{ m.s}^{-1}$). Ainsi, il s'agit du nombre de Reynolds dans le cas de l'ancre, la vitesse en bout de pales pour la semi-circulaire et le nombre de Froude pour l'agitateur à 3 pales ainsi que pour la plaque perforée.

Tableau 35 : Vitesse d'agitation et $v_{moyenne}$ pour les critères d'extrapolation et pour chaque type de mobile d'agitation.

| Critère d'extrapolation | Vitesses | Semi-circulaire | Ancre | 3 Pales | Plaque perforée |
|-------------------------|-------------------------------------|---|---|---|---|
| Re | Agitation [rad.s^{-1}] | 15,70 | 7,94 | 19,12 | 19,12 |
| | $v_{moyenne}$ [m.s^{-1}] | $0,90 \times 10^{-2}$ | $1,62 \times 10^{-2}$ | $2,31 \times 10^{-2}$ | $2,05 \times 10^{-2}$ |
| Fr | Agitation [rad.s^{-1}] | 12,89 | 13,24 | 16,50 | 16,50 |
| | $v_{moyenne}$ [m.s^{-1}] | $1,83 \times 10^{-2}$ | $2,72 \times 10^{-2}$ | $1,94 \times 10^{-2}$ | $1,72 \times 10^{-2}$ |
| P/V | Agitation [rad.s^{-1}] | 12,07 | 12,51 | 16,77 | 16,77 |
| | $v_{moyenne}$ [m.s^{-1}] | $1,72 \times 10^{-2}$ | $2,57 \times 10^{-2}$ | $1,99 \times 10^{-2}$ | $1,75 \times 10^{-2}$ |
| v_p | Agitation [rad.s^{-1}] | 10,58 | 11,17 | 17,33 | 17,33 |
| | $v_{moyenne}$ [m.s^{-1}] | $1,50 \times 10^{-2}$ | $2,29 \times 10^{-2}$ | $2,05 \times 10^{-2}$ | $1,81 \times 10^{-2}$ |

Ces configurations, ayant une vitesse $v_{moyenne}$ proche de la valeur de référence de $1,25 \times 10^{-2}$ m.s⁻¹, ont été retenues pour des analyses ultérieures. Parmi ces configurations, l'agitateur de type ancre présente la vitesse la plus faible (7,94 rad.s⁻¹) pour le nombre de Reynolds comme critère d'extrapolation. Ceci est peut-être dû au fait que l'ancre dispose d'un diamètre proche de celui de la cuve, agissant justement dans la zone à faible vitesse proche de la paroi du fond de réservoir. Ainsi, en gardant un bon équilibre entre les forces d'inertie et les forces visqueuses dans cette région, l'ancre permet un bon comportement hydrodynamique même pour de faibles vitesses d'agitation.

En utilisant un agitateur de type semi-circulaire, le critère de vitesse en bout de pales permet d'obtenir la vitesse $v_{moyenne}$ la plus proche de la valeur de référence. Cela peut être dû à la géométrie de l'agitateur, laquelle est similaire à celle utilisée pour le système à l'échelle laboratoire. De ce fait, une vitesse tangentielle constante en fonction du diamètre est maintenue et par conséquent l'intensité d'agitation sera similaire entre les deux échelles.

Pour le cas des agitateurs à trois pales et plaque perforée. La même vitesse d'agitation (16,77 rad.s⁻¹) est nécessaire pour s'approcher de la vitesse recherchée. Cette vitesse d'agitation est la plus importante parmi les configurations retenues. En conséquence, les vitesses moyennes du fluide calculées ($v_{moyenne}$) sont les plus élevées. Cependant, même si cela représente une augmentation de la vitesse dans le centre du domaine proche de l'agitateur, le comportement hydrodynamique comparé au système à l'échelle laboratoire peut différer sensiblement.

À l'aide de l'analyse d'image, la RAA et la RS ont été déterminées pour chaque configuration retenue. La comparaison des performances de ces systèmes d'agitation par rapport au système à l'échelle laboratoire est présentée ci-après pour chaque mobile d'agitation. Pour rappel, les valeurs de RAA et RS obtenues pour le réacteur de 100 mL sont 12,44% et 10,6%, respectivement.

3.2.2.1 Agitateur type ancre

Les résultats (figure 68) montrent que l'agitateur de type ancre présente une RAA de 1,10%. Ce pourcentage est la valeur la plus faible parmi les configurations retenues. Cette faible valeur est indicative d'une diminution importante de l'intensité du mélange avec une possible augmentation des problèmes liés au transfert de matière et de chaleur au sein du milieu. En ce qui concerne la RS (figure 69), on observe une diminution importante de ce paramètre pour une valeur calculée de 2,6%. Cette diminution est provoquée par l'agitation préférentielle de la région proche des parois où les vitesses d'écoulement sont les plus faibles. En conclusion,

pour cette configuration on observe une intensité de mélange plus faible mais une meilleure homogénéité du système en raison de la diminution de la zone de faible vitesse (RS).

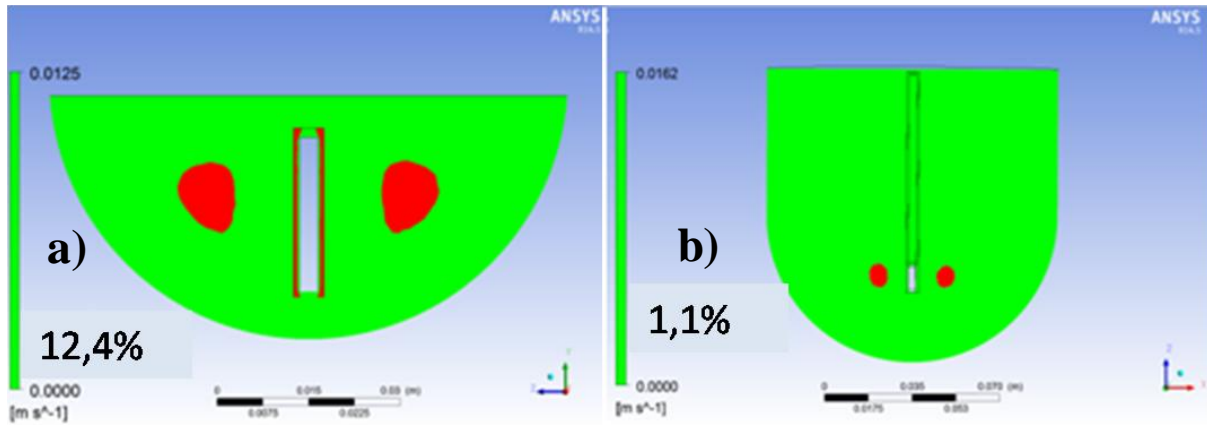


Figure 68 : RAA (rouge) pour le système à l'échelle laboratoire (a) et pour le réacteur cylindrique extrapolé en utilisant un agitateur de type ancre (b).

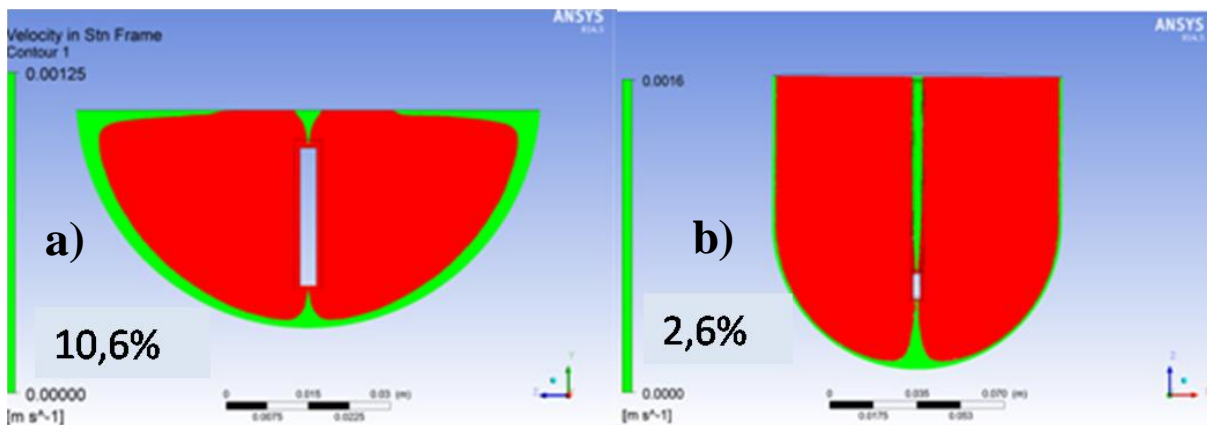


Figure 69 : RS (verte) pour le système à l'échelle laboratoire (a) et pour le réacteur cylindrique extrapolé en utilisant un agitateur de type ancre (b).

3.2.2.2 Trois pales

La configuration proposée avec un agitateur à trois pales dispose d'une RAA de 24,43% (figure 70), valeur qui est pratiquement le double de celle trouvée pour le système à l'échelle laboratoire. Ce type d'agitateur présente de plus une diminution de la vitesse d'agitation dans la région centrale entre les pales proche de l'axe de l'agitateur. La valeur plus élevée de la RAA peut engendrer une diminution des problèmes de transfert et donc entraîner une augmentation de la conversion en DAF. La RS, pour cette configuration, est égale à 2,85%

(figure 71). Cette faible valeur est indicative d'une bonne homogénéité au sein de milieu réactionnel.

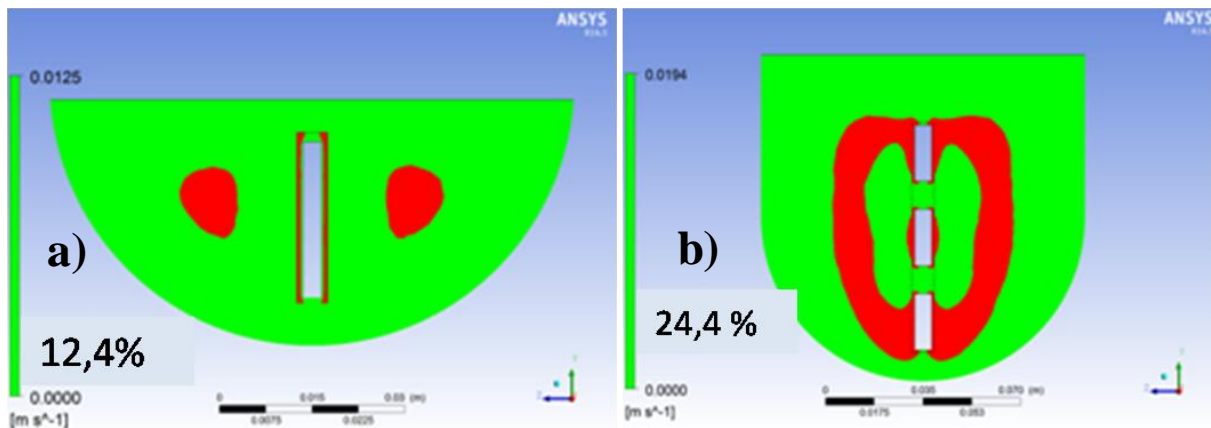


Figure 70 : RAA (rouge) pour le système à l'échelle laboratoire (a) et pour le réacteur cylindrique extrapolé en utilisant un agitateur à trois pales (b).

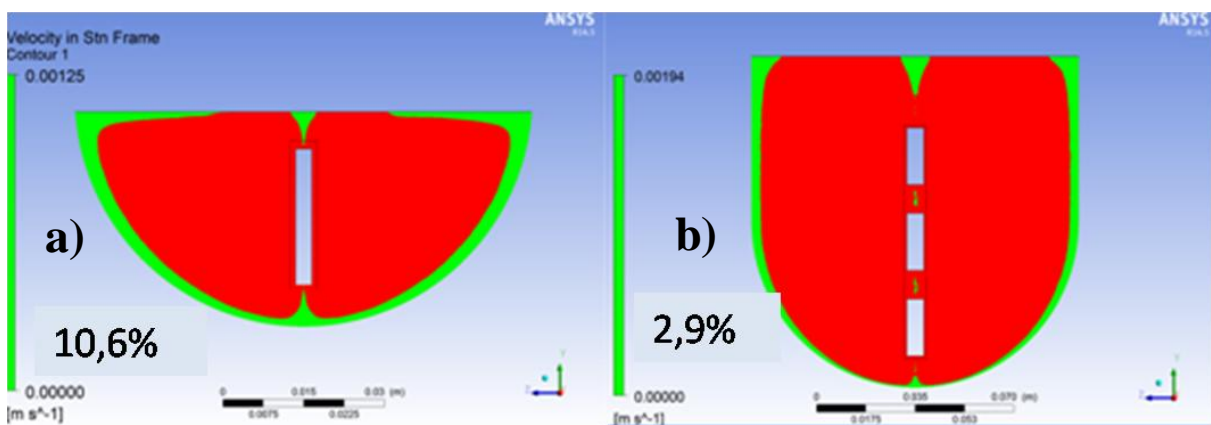


Figure 71 : RS (verte) pour le système à l'échelle laboratoire (a) et pour le réacteur cylindrique extrapolé en utilisant un agitateur a trois pales (b).

3.2.2.3 Plaque perforée

La plaque perforée présente une RAA de 31% (figure 72). De même que pour l'agitateur à trois pales, la valeur est très supérieure à celle trouvée pour le réacteur à l'échelle laboratoire. Cette augmentation de l'intensité de l'agitation permet de prédire, comme dans le cas précédent, une augmentation du rendement de la réaction. La RS calculée de 2,99% est pratiquement identique à celle de l'agitateur à trois pales, ce qui assure la bonne homogénéité

du système réactionnel (figure 73). En conclusion, cette configuration présente une meilleure performance que le système utilisant un agitateur à trois pales.

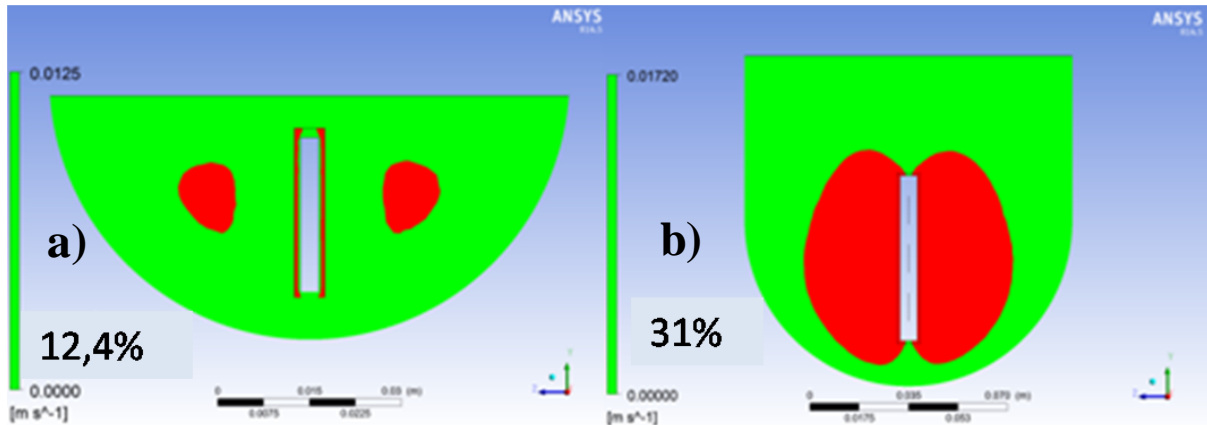


Figure 72 : RAA (rouge) pour le système à l'échelle laboratoire (a) et pour le réacteur cylindrique extrapolé en utilisant un agitateur de type plaque perforée (b).

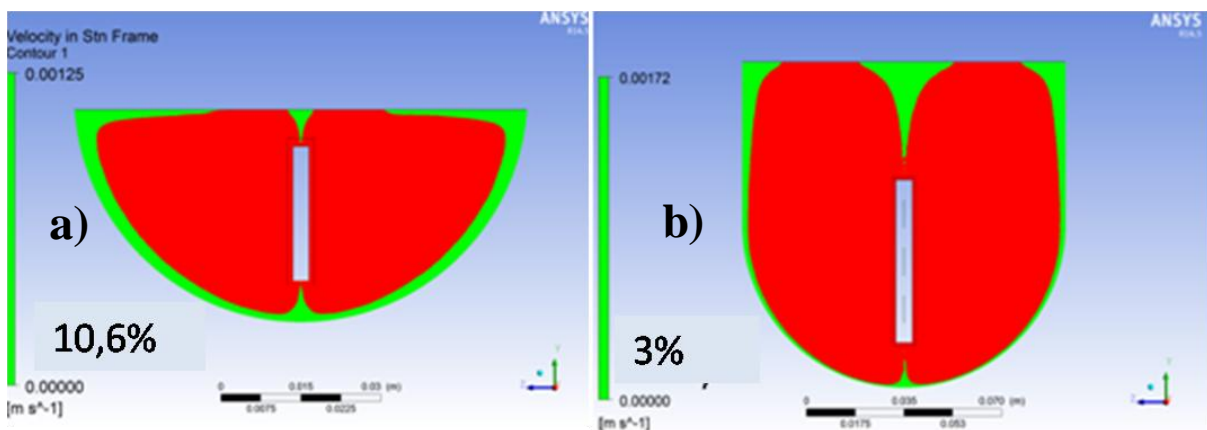


Figure 73 : RS (verte) pour le système à l'échelle laboratoire (a) et pour le réacteur cylindrique extrapolé en utilisant un agitateur de type plaque perforée (b).

3.2.2.4 Semi-circulaire

L'agitateur avec une géométrie semi-circulaire montre le plus grand pourcentage de RAA, tel qu'il est montré dans la figure 74 (47%). Cette configuration constitue donc la meilleure alternative pour favoriser l'intensité d'agitation. Il est important de signaler que même si la valeur de RS (10,6%) est supérieure à celle trouvée pour l'agitateur à trois pales et la plaque perforée, elle est égale à celle obtenue pour le système à l'échelle laboratoire (figure 75). Ce

paramètre est indicatif d'une homogénéité équivalente aux deux échelles pour une intensité d'agitation beaucoup plus importante dans le fluide.

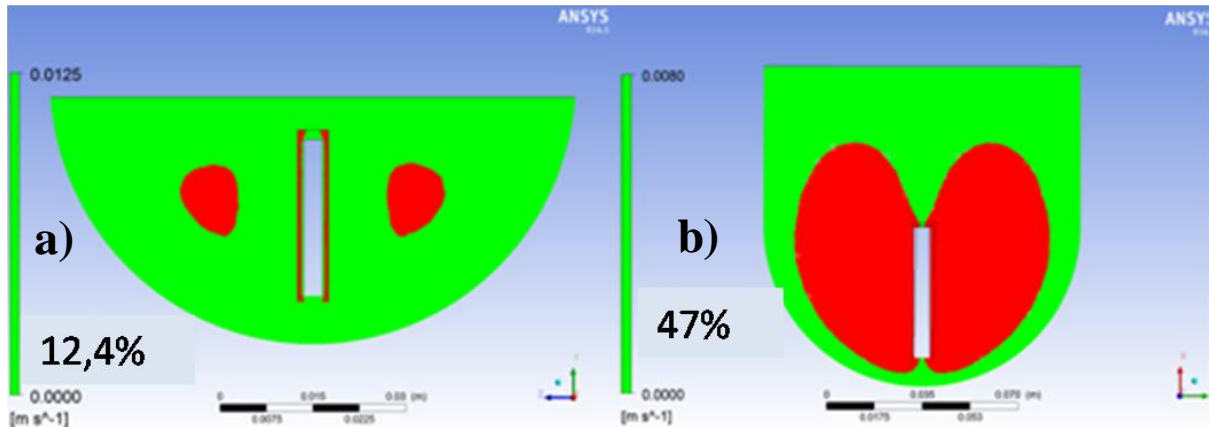


Figure 74 : RAA (rouge) pour le système à l'échelle laboratoire (a) et pour le réacteur cylindrique extrapolé en utilisant un agitateur semi-circulaire (b).

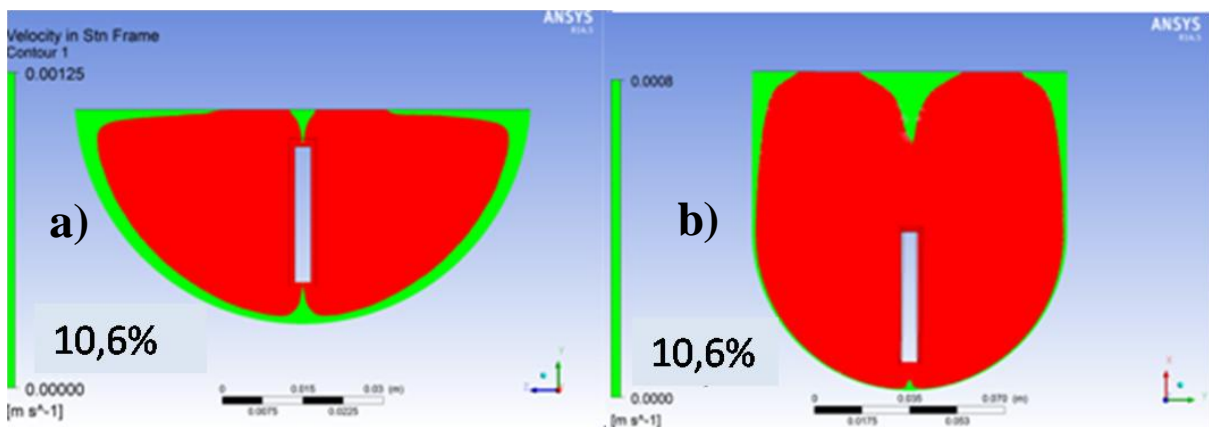


Figure 75 : RS (verte) pour le système à l'échelle laboratoire (a) et pour le réacteur cylindrique extrapolé en utilisant un agitateur semi-circulaire (b).

Les diverses configurations proposées et analysées pour l'extrapolation montrent que la configuration avec la géométrie cylindrique présente de meilleures performances que la géométrie sphérique. De manière générale, l'intensité de l'agitation et l'homogénéité du système sont améliorées même par rapport au système à l'échelle laboratoire. Ces résultats sont en accord avec l'utilisation généralisée de cette géométrie pour les installations aux échelles pilote et industrielle. Les valeurs de RS obtenues pour les quatre mobiles d'agitation sont égales ou inférieures à la valeur de référence, ce qui implique une bonne homogénéité du

mélange. La valeur la plus faible (2,6%), obtenue pour l'agitateur de type ancre, s'explique par les caractéristiques propres à cet agitateur qui permet de limiter les zones de faible vitesse proches de la paroi et du fond du réacteur. Pour les différentes configurations du réacteur cylindrique, sauf dans le cas de l'ancre, une intensité d'agitation plus importante a été estimée, car la valeur de RAA a augmenté d'un facteur allant de 2 (agitateur à trois pales) à 4 (agitateur semi-circulaire). En outre, ces résultats indiquent que le même agitateur (semi-circulaire) montre une meilleure performance d'agitation dans le réacteur cylindrique que dans le réacteur sphérique. Etant donné que l'agitation joue un rôle important dans le bon déroulement de la réaction de caramélisation, il est envisageable que cette augmentation de la valeur de RAA soit accompagnée également par une augmentation du rendement de la réaction. Pour les trois derniers systèmes d'agitation, on peut donc espérer une production de DAF dans le caramel au moins égale à celle obtenue pour les expériences menées à l'échelle laboratoire.

Pour conclure, la meilleure alternative, pour envisager un comportement hydrodynamique similaire au réacteur utilisé à l'échelle laboratoire, est une géométrie cylindrique avec un mobile d'agitation de type semi-circulaire.

3.2.3 Validation des résultats de simulation

Des expériences de validation ont été proposées et réalisées à l'aide d'un réacteur cylindrique en verre borosilicaté à double enveloppe. La figure 76 montre une photographie représentative du type de réacteur utilisé. Les dimensions caractéristiques de la cuve et des mobiles d'agitation, utilisées pour la simulation, ont été respectées au cours des expériences de validation. Cependant, pour une question de disponibilité, l'agitateur à plaque perforée et l'ancre, seulement, ont été mis en œuvre.



Figure 76 : Réacteur en verre borosilicaté à double enveloppe utilisé pour la validation (<http://www.verre-equipements.fr/reacteur-thermostate-2.html>).

Toutes les expériences ont été réalisées en utilisant un sirop contenant 90% de fructose, avec un ratio de $0,18 \text{ g/g}_{\text{mélange}}$ et une température de 90°C . La température a été maintenue à l'aide d'un cryothermostat utilisant un mélange eau-éthylène glycol comme fluide caloporteur et disposant d'un système de régulation par action PID en mode de consigne externe auquel est branchée une sonde Pt100, immergée dans le milieu réactionnel.

Le suivi temporel des concentrations de DAF formés et de fructose restant a été réalisé en prenant des échantillons à différents intervalles de temps. La durée totale de la réaction a été fixée à 2 h. Les expériences ont été réalisées deux fois afin de vérifier la répétabilité.

Le tableau 36 montre les résultats expérimentaux obtenus dans le cas de la plaque perforée pour une vitesse d'agitation égale à 157 tr.min^{-1} ($16,5 \text{ rad.s}^{-1}$). Afin de mieux comparer les résultats de la réaction, les teneurs massiques en fructose résiduel et en DAF, à la fin du procédé ($x_{f_fructose}$ et x_{f_DAF}) ont été reportées. Les teneurs massiques en DAF maximales (x_{max_DAF}), obtenues à environ 45 min, ont également été enregistrées.

Tableau 36 : Comparaison des résultats (exprimés en pourcentage massique par rapport à la masse totale d'échantillon) obtenus pour la mise à l'échelle du procédé.

| Echelle | $x_{f_fructose}$ | x_{max_DAF} | x_{f_DAF} |
|---------------------------------|-------------------|----------------|----------------|
| Laboratoire | 20,2 | 48,3 | 30,7 |
| Facteur 1:10 Plaque perforée | $17,3 \pm 1,2$ | $34,2 \pm 1,2$ | $24,8 \pm 1,9$ |

Les résultats montrent que la consommation de fructose est équivalente pour les deux systèmes avec un taux conversion final légèrement plus important pour le système extrapolé. Cependant, cette légère augmentation de la conversion de fructose ne s'accompagne pas d'une augmentation de la formation de DAF. En effet, la concentration en DAF au point de production optimal est presque 30% inférieure pour le système extrapolé. Pour les deux échelles, on constate une diminution de la teneur en DAF, en fin de réaction, avec un écart entre elles qui n'est plus que de 20% mais qui reste néanmoins important. En conclusion, le système extrapolé favorise la production de sous-produits différents des DAF durant le déroulement de la réaction.

Ces résultats mettent en évidence l'effet nocif de la différence d'échelle dans le comportement hydrodynamique du système. L'hypothèse d'une relation directe entre l'intensité de l'agitation et la formation de DAF se révèle alors compromise. Les résultats de simulation ont montré néanmoins que l'augmentation de l'intensité d'agitation dans la région centrale pour la plaque perforée va s'accompagner d'une importante hétérogénéité de la distribution du champ de vitesse.

La simulation du réacteur cylindrique avec un agitateur de type ancre a montré que, dans ce cas, l'agitation des zones à faible vitesse, proches des parois et du fond du réacteur, est favorisée. Ce qui a pour effet une meilleure homogénéité du système et un gradient du champ de vitesse moins important entre le centre du domaine et la paroi du réacteur. Pour cette raison, des expériences complémentaires avec ce type d'agitateur ont été réalisées. Plus précisément, une étude de l'effet de la vitesse d'agitation sur la performance du système a été mise en place. La vitesse d'agitation obtenue à partir de l'étude de simulation étant de 75 tr.min^{-1} ($7,94 \text{ rad.s}^{-1}$), des expériences dans une plage de 50 à 100 tr.min^{-1} ont été menées.

Le tableau 37 montre, comme pour le cas de la plaque perforée, les résultats obtenus pour les deux vitesses en utilisant l'ancre.

Tableau 37 : Comparaison des résultats obtenus pour la mise à l'échelle du procédé à différentes vitesses d'agitation en utilisant l'ancre (résultats exprimés en pourcentage massique par rapport à la masse totale d'échantillon).

| Echelle | $X_{f_fructose}$ | X_{max_DAF} | X_{f_DAF} |
|---|-------------------|----------------|--------------|
| Laboratoire | 20,2 | 48,3 | 30,7 |
| Facteur 1:10 (ancre) Vitesse 50 [tr.min ⁻¹] | 24,3 | 39,0 | 26,5 |
| Facteur 1:10 (ancre) Vitesse 100 [tr.min ⁻¹] | 22,3 | 48,5 | 31,3 |

Les résultats montrent que, même dans le cas d'une vitesse d'agitation de 50 tr.min⁻¹ (5,24 rad.s⁻¹), les performances du système avec ancre sont meilleures que celles utilisant l'agitateur de type plaque perforée. Effectivement, l'écart au point de production maximale en DAF n'est plus que de 19% pour cette vitesse d'agitation et en fin de réaction, cet écart diminue davantage (14%), par rapport au système à l'échelle laboratoire.

Dans le cas de la vitesse d'agitation de 100 tr.min⁻¹, les résultats sont quasiment identiques entre l'échelle laboratoire et l'échelle 1:10. Pour les deux vitesses d'agitation étudiées, la teneur finale en fructose suggère une consommation équivalente du substrat. On observe alors, en comparant les résultats pour les deux vitesses, l'effet de la vitesse d'agitation sur le déroulement de la réaction et la sélectivité des DAF. Ces résultats semblent confirmer l'hypothèse de l'importance de l'homogénéité du système sur les résultats du procédé.

Les résultats expérimentaux montrent également l'intérêt de valider expérimentalement les hypothèses émises lors de la simulation du système. La CFD constitue donc un outil d'analyse intéressant pour l'étude des systèmes agités mais la stratégie d'extrapolation doit considérer dans tous les cas la validation expérimentale. La complémentarité entre l'expérience et la simulation, pour la compréhension et l'extrapolation d'un procédé chimique, est ici bien mise en évidence.

3.3 Mise à l'échelle du système continu

Tel qu'il a été défini dans la méthodologie, l'agitateur statique doit être capable de fournir la même vitesse radiale moyenne que celle calculée pour la cuve agitée à l'échelle laboratoire.

Pour cela, cette dernière a été calculée à l'aide de l'équation 50 en utilisant les composantes du vecteur vitesse sur le plan radial (xz).

$$\frac{\int_V (u_x^2 + u_z^2) dV}{V} = v_{radiale}^2 \quad \text{Équation 50}$$

Où :

V : volume du domaine [m^3],

u_x : composante du vecteur vitesse sur l'axe x [$m.s^{-1}$],

u_z : composante du vecteur vitesse sur l'axe z [$m.s^{-1}$],

$v_{radiale}$: vitesse radiale moyenne [$m.s^{-1}$].

En utilisant l'équation 50, la valeur de la vitesse radiale moyenne calculée pour le système à l'échelle laboratoire est égale à $0,209 m.s^{-1}$. Cette valeur a été calculée par Fluent.

Des simulations ont été réalisées en effectuant une étude paramétrique sur le pas d'hélice de l'agitateur statique. Pour chaque pas, un balayage de la valeur de la vitesse d'entrée, dans l'intervalle de 0 à $0,4 m.s^{-1}$, a été réalisé. Cette étude a eu pour but de trouver la relation entre la vitesse d'entrée et la vitesse moyenne radiale. Les résultats ont mis en évidence une fonctionnalité linéaire entre ces deux variables, indépendamment du pas. A partir de cette relation linéaire, il est alors possible de calculer la vitesse d'entrée permettant d'avoir une vitesse moyenne radiale égale à $0,209 m.s^{-1}$. Les résultats pour les différents pas utilisés dans l'étude paramétrique sont montrés dans le tableau 38, pour un diamètre nominal de 1 pouce ($d_{tube} = 3,4 cm$; $d_{hélice} = 2,58 cm$).

Tableau 38 : Vitesses d'entrée calculées pour avoir une vitesse moyenne radiale égale à $0,209 m.s^{-1}$ pour un agitateur statique de diamètre nominal 1 pouce.

| Pas de l'hélice [cm] | Vitesse d'entrée [$m.s^{-1}$] |
|-------------------------|------------------------------------|
| 1,0 | 0,276 |
| 1,5 | 0,230 |
| 2,0 | 0,228 |
| 2,5 | 0,249 |
| 3,0 | 0,275 |
| 4,0 | 0,337 |

À partir de la détermination de la vitesse d'entrée, il est possible de calculer la longueur du réacteur (équation 51) en considérant le temps de réaction égal au temps de séjour (τ). Le temps de réaction pour un optimum de production de DAF se trouvant entre 45 et 60 min, la valeur de 45 min a été utilisée pour toutes les configurations du réacteur continu.

Équation 51

Où :

l_{tube} : longueur totale du tube [m],

$v_{entrée}$: vitesse d'entrée du fluide dans le réacteur [$m \cdot s^{-1}$],

τ : temps de séjour dans le réacteur [s].

La longueur totale ayant été déterminée, la perte de charge (ΔP) est directement calculée par le logiciel CFD. Finalement, la puissance de pompage a été calculée à l'aide de l'équation 52 afin de sélectionner l'alternative requérant la puissance la plus faible, ce qui implique le coût opérationnel le plus bas.

Équation 52

Où :

W_{pompe} : puissance de la pompe [kW],

Q : débit volumétrique [$m^3 \cdot s^{-1}$],

ΔP : perte de charge [kPa].

Le tableau 39 présente les résultats pour la longueur du réacteur, la perte de charge et la puissance nécessaire, dans le cas d'un agitateur statique de diamètre nominal 1 pouce. Ces résultats montrent qu'il existe un minimum autour de 2,5 cm de pas, pour une perte de charge de 505,66 kPa et une puissance de 4,96 kW. Ceci peut être expliqué par le fait que pour des pas d'hélice faibles la perte de charge augmente car il y a aussi une augmentation de la surface de contact entre le fluide et l'hélice. Par contre, la conversion de la vitesse axiale en vitesse radiale est plus efficace, ce qui représente un effet bénéfique. Pour des pas d'hélice élevés, l'effet est contraire. Il existe alors un point d'équilibre pour lequel ces effets contraires produisent un minimum. Cependant, on peut observer que, même dans ce cas, la longueur et, par conséquent, la perte de charge et la puissance ont des valeurs excessives.

Tableau 39 : Etude paramétrique de l'agitateur statique pour un diamètre nominal de 1 pouce.

| Pas d'hélice [cm] | Vitesse d'entrée [m.s ⁻¹] | l_{tube} [m] | ΔP [kPa] | W_{pompe} [kW] |
|----------------------|---|-------------------|---------------------|---------------------|
| 1,0 | 0,27 | 746 | 1646,66 | 18,59 |
| 1,5 | 0,23 | 621 | 736,76 | 7,08 |
| 2,0 | 0,22 | 616 | 539,39 | 5,06 |
| 2,5 | 0,24 | 673 | 505,66 | 4,96 |
| 3,0 | 0,27 | 745 | 522,33 | 5,47 |
| 4,0 | 0,33 | 910 | 648,46 | 7,83 |

Une dernière étude paramétrique a été réalisée sur le diamètre du réacteur continu, en utilisant des facteurs d'échelle compris entre 1 et 4 et pour un pas d'hélice initial de 1 cm. Le tableau 40 montre les dimensions caractéristiques (d_{tube} , $d_{hélice}$ et pas d'hélice) ainsi que les paramètres calculés (vitesse d'entrée, l_{tube} , ΔP et W_{pompe}) pour chaque système.

Tableau 40 : Etude paramétrique pour le diamètre du réacteur continu.

| d_{tube} [m] | $d_{hélice}$ [m] | Pas d'hélice [m] | Vitesse d'entrée [m.s ⁻¹] | l_{tube} [m] | ΔP [kPa] | W_{pompe} [kW] |
|-------------------|---------------------|---------------------|--|-------------------|---------------------|---------------------|
| 0,034 | 0,025 | 0,01 | 0,28 | 746 | 1646665 | 18,59 |
| 0,068 | 0,051 | 0,02 | 0,28 | 747 | 43026 | 19,40 |
| 0,102 | 0,077 | 0,03 | 0,28 | 748 | 20027 | 20,44 |
| 0,136 | 0,103 | 0,04 | 0,28 | 751 | 11933 | 21,83 |

Les résultats obtenus à partir de cette étude montrent que la vitesse d'entrée est indépendante du diamètre du réacteur, ce qui implique que la mise à l'échelle du système en utilisant la similarité géométrique ne modifie pas le comportement hydrodynamique du système. De plus, un faible diamètre implique une perte de charge élevée et cette valeur diminue significativement au fur et à mesure que le diamètre du réacteur augmente. Cette observation est en accord avec le comportement attendu pour l'écoulement d'un fluide à travers une canalisation cylindrique. Cette diminution de la perte de charge permet d'avoir des augmentations très légères pour la puissance de pompage, même pour des augmentations

importantes du débit volumique. En effet, le fait de doubler le diamètre du réacteur multiplie le débit par un facteur 4 lorsque la vitesse d'entrée reste constante, ce qui est le cas dans cette étude.

4. CONCLUSION

Ce chapitre présente une stratégie pour l'extrapolation du procédé de production du caramel prébiotique enrichi en DAF. Tout d'abord, la CFD a permis de caractériser l'agitation pour le système à l'échelle laboratoire. L'analyse des résultats a permis de connaître non seulement la vitesse moyenne d'agitation mais également de déterminer le Plan Critique Représentatif de l'Agitation (PCRA) ainsi que la Région d'Agitation Adéquate (RAA) et la Région de Stagnation (RS). Il est important de souligner que ces critères quantitatifs de comparaison ont été proposés car la plupart des études trouvées dans la littérature réalisent seulement des analyses qualitatives des résultats de simulation.

Deux modes d'extrapolation ont été envisagés, le premier concerne l'utilisation d'un réacteur discontinu en utilisant une cuve agitée et le deuxième concerne un réacteur continu de type agitateur statique.

Dans le cas du réacteur discontinu, la configuration qui permet d'obtenir un comportement hydrodynamique similaire au système à l'échelle laboratoire est le réacteur cylindrique avec un agitateur semi-circulaire. Le critère d'extrapolation adéquat pour cette configuration est la vitesse en bout de pales. La valeur obtenue pour la RAA est largement supérieure au système original alors que la RS est équivalente dans les deux systèmes. Ceci assure une meilleure intensité d'agitation avec une homogénéité similaire du milieu. Il est néanmoins important de signaler que l'agitateur à trois pales et l'agitateur de type plaque perforée présentent des caractéristiques meilleures en ce qui concerne l'homogénéité du système, tout en conservant une bonne intensité d'agitation.

Dans le cas du réacteur continu, les dimensions caractéristiques et les conditions d'opération du système ont été déterminées pour obtenir une valeur de vitesse moyenne radiale similaire à celle calculée pour le réacteur agité à l'échelle laboratoire, celle-ci ($v_{radiale}$) étant le critère d'extrapolation proposé pour ce type de système. L'analyse des résultats a montré que, pour un diamètre nominal de 2,54 cm, un pas d'hélice de 2,5 cm permet d'avoir une moindre perte de charge et par conséquent une valeur minimale de la puissance nécessaire. De plus, cette

puissance est très faiblement dépendante du diamètre du réacteur. Cependant, les valeurs calculées pour la longueur du réacteur et la puissance nécessaire sont dans tous les cas excessives. Par conséquent, il est nécessaire de proposer un système plus performant pour l'extrapolation vers un réacteur continu, tel qu'un réacteur de type « extrudeur » ou d'autres alternatives de conception.

CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES

Le travail mené au cours de cette thèse concerne l'étude d'un procédé permettant l'obtention de caramels prébiotiques. Ces produits, qui possèdent un intérêt avéré pour la santé, présentent donc une possibilité de valorisation pour répondre au marché des aliments, en pleine évolution ces dernières années. La production de ces caramels a été conduite selon la méthode du brevet déposé par l'équipe de García-Fernández avec qui nous collaborons. La synthèse des caramels enrichis en DAF, source du caractère prébiotique, propose de faire réagir le fructose et l'eau en présence d'une résine alimentaire.

Le passage de l'échelle laboratoire à l'échelle pilote ou industrielle repose sur la compréhension des phénomènes qui se déroulent au sein de l'opération étudiée. Il a donc été nécessaire, dans un premier temps, d'identifier les contraintes et de caractériser le milieu réactionnel que ce soit par la détermination d'un modèle de comportement ou la détermination de propriétés physiques du milieu. Ces données ont, dans un second temps, servi à concevoir un réacteur par modélisation afin de le dimensionner et de prédire ses performances à plus grande échelle.

Pour comprendre le phénomène, une étude cinétique a été réalisée pour évaluer l'influence de la température, de la proportion de fructose et de la proportion de résine. Nous avons mené ce travail expérimental à l'échelle de 100 mL en utilisant un système d'agitation mécanique pour améliorer la qualité du mélange et nous avons obtenu des rendements en DAF pouvant atteindre 50%. A titre de comparaison, les rendements obtenus par l'équipe de García-Fernández ne dépassent pas les 30% en utilisant une agitation magnétique, à la même échelle.

L'étude a été poursuivie en prenant en compte que le procédé de caramélisation implique des réactions multiples et complexes qui ne peuvent pas être étudiées de façon indépendantes. Elle a permis d'établir les lois de vitesse reposant sur un modèle réactionnel simplifié qui fait intervenir la consommation de fructose et la dégradation des DAF. Le fructose est consommé selon deux voies : l'une menant à la production de DAF et l'autre à la production de sous-produits tels que le HMF, l'acide formique ou l'acide lactique. La dégradation des DAF est supposée mener à des sous-produits tels que les oligosaccharides.

Les réactions ont été modélisées cinétiquement comme correspondant à un système pseudo-homogène. Plusieurs modèles ont été testés en proposant des cinétiques d'ordre 1 ou d'ordre 2 pour représenter les points expérimentaux correspondant à la consommation du fructose et à l'évolution de la quantité de DAF. Il s'avère que les meilleurs modèles sont d'ordre 2 pour la consommation en fructose et d'ordre 1 pour la dégradation des DAF. Les coefficients de corrélation calculés sont supérieurs à 0,91.

La caramélisation du fructose catalysée par la résine, dans les conditions opératoires retenues, présente de nombreux inconvénients liés essentiellement à la viscosité élevée du milieu mais également à sa variation au cours de la réaction. Dans cette étude, les viscosités mesurées varient entre 100 et 4500 mPa.s. Etant donné qu'il n'existe que peu d'informations bibliographiques concernant les caramels prébiotiques, une deuxième étude a été réalisée pour définir les caractéristiques physicochimiques des différents mélanges : fructose/eau, fructose/eau/résine et caramel/résine. Nous avons mené ce travail expérimental dans un réacteur de 1 L en faisant varier la température, la proportion en fructose et la proportion de résine. La durée nécessaire pour effectuer une mesure est de 60 s. Par conséquent, une étude préliminaire a été réalisée pour s'assurer que la chute des particules n'influence pas la mesure de la viscosité. Etant donné que l'effet de la décantation est négligeable, une étude rhéologique a été menée pour caractériser les différents systèmes mis en jeu lors de l'évolution du procédé de synthèse. La proportion de fructose est le paramètre le plus influent sur la viscosité. Nous avons constaté que les mélanges présentent des comportements différents au cours de la réaction. Le fluide de type newtonien (fructose/eau ou fructose/eau/résine) évolue lors de la réaction pour devenir un fluide de type rhéofluidisant (caramel/résine) en fin de réaction. Ce changement de comportement est important pour la simulation numérique. Par ailleurs, la campagne d'essais réalisés à 90°C montre une chute importante de la viscosité du milieu. Ce phénomène est attribué à la nature des produits générés lors de la caramélisation dans ces conditions.

La dernière partie de ce travail a été consacrée à l'extrapolation du procédé par modélisation/simulation numérique. L'extrapolation repose sur des méthodes empiriques utilisant les facteurs adimensionnels (Reynolds, Froude, vitesse en bout de pales, nombre de puissance) pour un réacteur discontinu et sur le calcul de la vitesse moyenne radiale du mélange pour un réacteur continu. Les deux systèmes envisagés ont été modélisés par CFD (mécanique des fluides numérique). Les résultats montrent qu'un réacteur discontinu de géométrie cylindrique muni d'un agitateur de type demi-lune permet d'obtenir des rendements similaires à ceux observés à l'échelle laboratoire. L'étude numérique montre également qu'un réacteur cylindrique muni d'un agitateur trois pales ou d'un agitateur à plaque perforée présente une amélioration du système qui pourrait se traduire par une production de DAF plus importante.

Les résultats de simulation ont montré que l'augmentation de l'intensité d'agitation s'accompagne d'une importante hétérogénéité de la distribution du champ de vitesse. Or, la

validation expérimentale confirme l'importance de l'homogénéité du système sur l'efficacité du procédé. L'ensemble de ces résultats se complètent et permettent de concevoir un réacteur approprié. Pour la voie proposant un réacteur continu, le mélangeur statique muni d'une vis sans fin (avec un pas de 0,025 m) n'est pas réalisable car, même s'il permet de convertir la vitesse axiale du fluide en vitesse radiale (ce qui favorise l'agitation) avec une faible consommation énergétique, la longueur du tube reste excessive (673 m).

* *
*

Ce travail propose un modèle capable de décrire de façon satisfaisante l'hydrodynamique du système au niveau laboratoire et de présenter différentes alternatives d'extrapolation reposant sur un mécanisme réactionnel simplifié. Une étude complémentaire pourrait être menée sur l'identification des sous-produits pour déterminer les équations chimiques ayant lieu lors de la réaction de caramélisation. Elle permettrait ainsi d'améliorer le modèle cinétique global utilisé et donc de parfaire la simulation du procédé.

Les conditions opératoires du dispositif expérimental de l'étude (volume de 100 mL et agitation mécanique) ont permis de s'affranchir des phénomènes de diffusion. Après extrapolation, sur un volume réactionnel plus important, ces phénomènes devraient normalement prendre part au processus et devraient alors être étudiés afin d'évaluer la qualité de l'ensemble des transferts de masse et de chaleur.

La connaissance de l'évolution du comportement rhéologique du système, lors du procédé de caramélisation, devrait également être poursuivie car elle est un verrou à la compréhension de son influence sur les transferts.

Enfin, pour caractériser plus finement un processus en vue de son extrapolation, il est important de connaître les échanges d'énergie qui accompagnent la réaction. Une étude des paramètres thermodynamiques comme l'enthalpie, l'entropie et l'enthalpie libre apporterait une valeur ajoutée aux calculs numériques. Par ailleurs, le mélangeur statique, proposé dans cette étude, présente des dimensions trop élevées. Il serait nécessaire d'apporter des informations supplémentaires au modèle en couplant l'étude cinétique à une étude de transferts de chaleur ou en proposant de nouveaux équipements internes pour modifier le taux de cisaillement à l'intérieur du tube. Enfin, nous pourrions également étudier l'extrudeuse comme réacteur continu potentiellement intéressant pour le procédé.

BIBLIOGRAPHIE

- Abdolkarimi, V., Ganji, H., 2014. CFD modeling of two immiscible fluids mixing in a commercial scale static mixer. *Braz. J. Chem. Eng.* 31, 949–957. doi:10.1590/0104-6632.20140314s00002857
- Agence générale de renseignements agricoles et alimentaires, 1992. *Economie consommation & environnement*. AGRA alimentation, Paris.
- Ahmed, J., Ptaszek, P., Basu, S., 2016. *Advances in Food Rheology and Its Applications*. Woodhead Publishing.
- Ahmed, J., Ramaswamy, H.S., Pandey, P.K., 2006. Dynamic rheological and thermal characteristics of caramels. *LWT - Food Sci. Technol.* 39, 216–224. doi:10.1016/j.lwt.2005.01.012
- Ainsworth, B.E., Leon, A.S., Richardson, M.T., Jacobs, D.R., Paffenbarger, R.S., 1993. Accuracy of the college alumnus physical activity questionnaire. *J. Clin. Epidemiol.* 46, 1403–1411. doi:10.1016/0895-4356(93)90140-V
- Alonso, S., Setser, C., 1994. Functional replacements for sugars in foods. *Trends Food Sci. Technol.* 5, 139–146. doi:10.1016/0924-2244(94)90119-8
- Armstrong, J.L., Boldt, J.L., Cross, A.D., Moss, J.H., Davis, N.D., Myers, K.W., Walker, R.V., Beauchamp, D.A., Haldorson, L.J., 2005. Distribution, size, and interannual, seasonal and diel food habits of northern Gulf of Alaska juvenile pink salmon, *Oncorhynchus gorbuscha*. *Deep Sea Res. Part II Top. Stud. Oceanogr.* 52, 247–265. doi:10.1016/j.dsr2.2004.09.019
- Arribas, B., Suárez-Pereira, E., Ortiz Mellet, C., García Fernández, J.M., Buttersack, C., Rodríguez-Cabezas, M.E., Garrido-Mesa, N., Bailon, E., Guerra-Hernández, E., Zarzuelo, A., Gálvez, J., 2010. Di-D-fructose dianhydride-enriched caramels: effect on colon microbiota, inflammation, and tissue damage in trinitrobenzenesulfonic acid-induced colitic rats. *J. Agric. Food Chem.* 58, 6476–6484. doi:10.1021/jf100513j
- Asghari, F.S., Yoshida, H., 2007. Kinetics of the Decomposition of Fructose Catalyzed by Hydrochloric Acid in Subcritical Water: Formation of 5-Hydroxymethylfurfural, Levulinic, and Formic Acids. *Ind. Eng. Chem. Res.* 46, 7703–7710. doi:10.1021/ie061673e
- Benito, J.M., Gómez-García, M., Ortiz Mellet, C., García Fernández, J.M., Defaye, J., 2001. Carbohydrate-Derived Spiroketal. Stereoselective Synthesis of Di- D -fructose Dianhydrides by Boron Trifluoride Promoted Glycosylation–Spiroketalization of Acetal Precursors †. *Org. Lett.* 3, 549–552. doi:10.1021/ol006953j
- Berthiaux, H., 2002. *Mélange et homogénéisation des solides divisés*. Ed. Techniques Ingénieur.
- Bird, R.B., Stewart, W.E., Lightfoot, E.N., 2007. *Transport Phenomena*. John Wiley & Sons.
- Bisio, A., Kabel, R.L., 1986. Scaleup of Chemical Processes. *Chem. Ing. Tech.* 58, 799–799. doi:10.1002/cite.330581006
- Bitzios, M., Fraser, I., Haddock-Fraser, J., 2011. Functional ingredients and food choice: Results from a dual-mode study employing means-end-chain analysis and a choice experiment. *Food Policy* 36, 715–725. doi:10.1016/j.foodpol.2011.06.004
- Blais, B., Lassaigue, M., Goniva, C., Fradette, L., Bertrand, F., 2016. B. Blais, M. Lassaigue, C. Goniva, L. Fradette, F. Bertrand, Development of an unresolved CFD-DEM model

- for the flow of viscous suspensions and its application to solid-liquid mixing, *Journal of Computational Physics*, 318 (2016) 201–221. *J. Comput. Phys.* 201–221.
- Blazy, P., Jdid, E.-A., Bersillon, J.-L., 1999. Décantation. Aspects théoriques. *Tech. Ing. Génie Procédés J3*, J3450.1–J3450.10.
- Bogue, J., Coleman, T., Sorenson, D., 2005. Determinants of consumers' dietary behaviour for health-enhancing foods. *Br. Food J.* 107, 4–16. doi:10.1108/00070700510573168
- Böhm, A., Kaiser, I., Trebstein, A., Henle, T., 2005. Heat-induced degradation of inulin. *Eur. Food Res. Technol.* 220, 466–471. doi:10.1007/s00217-004-1098-8
- Bouzas, J., 1999. Whey products and lactose in confectionery applications. *Appl. Monogr. Ser. Internet*.
- Braegger, C., Chmielewska, A., Decsi, T., Kolacek, S., Mihatsch, W., Moreno, L., Pieścik, M., Puntis, J., Shamir, R., Szajewska, H., Turck, D., van Goudoever, J., 2011. Supplementation of Infant Formula With Probiotics and/or Prebiotics: A Systematic Review and Comment by the ESPGHAN Committee on Nutrition: *J. Pediatr. Gastroenterol. Nutr.* 52, 238–250. doi:10.1097/MPG.0b013e3181fb9e80
- Brodkey, R.S., 1995. *The Phenomena of Fluid Motions*. Courier Corporation.
- Bruijn, J.M. de (Technische H., Kieboom, A.P.G., Bekkum, H. van, Poel, P.W. van der, 1986. Reactions of monosaccharides in aqueous alkaline solutions. *Sugar Technol. Rev. Neth.*
- Campolo, M., Paglianti, A., Soldati, A., 2002. Fluid Dynamic Efficiency and Scale-up of a Retreated Blade Impeller CSTR. *Ind. Eng. Chem. Res.* 41, 164–172. doi:10.1021/ie010225y
- Carniti, P., Gervasini, A., Biella, S., Auroux, A., 2006. Niobic acid and niobium phosphate as highly acidic viable catalysts in aqueous medium: Fructose dehydration reaction. *Catal. Today* 118, 373–378. doi:10.1016/j.cattod.2006.07.024
- Castillo, M.E.R., Garcia, M.G., Mellet, C.O., Fernandez, M.J.G., Zurita, A.Z., Peralta, J.J.G., Duval, R., 2010. Caramels with high content in prebiotic oligosaccharides, procedure of preparation and use. US20100086648 A1.
- CFR - Code of Federal Regulations Title 21 [WWW Document], 2016. URL <http://www.accessdata.fda.gov/scripts/cdrh/cfdocs/cfcfr/CFRSearch.cfm?fr=73.85> (accessed 11.16.16).
- Chappel, C.I., Howell, J.C., 1992. Caramel colours—a historical introduction. *Food Chem. Toxicol.* 30, 351–357.
- Choi, Y., Okos, M.R., 1986. Effects of Temperature and Composition on the Thermal Properties of Foods. *J. Food Process Appl.* 93–101.
- Choudhary, V., Pinar, A.B., Lobo, R.F., Vlachos, D.G., Sandler, S.I., 2013. Comparison of Homogeneous and Heterogeneous Catalysts for Glucose-to-Fructose Isomerization in Aqueous Media. *ChemSusChem* 6, 2369–2376. doi:10.1002/cssc.201300328
- Chu, Y.D., Berglund, K.A., 1990. Kinetics of difructose dianhydrides formation under fructose crystallization conditions. *Starch-Stärke* 42, 112–117.
- Cognart, P., Bouquet, F., Roustan, M., 2002. Agitation. Mélange: Aspects mécaniques. *Tech. Ing. Génie Procédés* 4, J3804–1.

- Cottier, L., Descotes, G., Neyret, C., Nigay, H., 1989. Pyrolyse de sucres – Analyse des vapeurs de caramels industriels. *Ind Alim Agric* 567–570.
- Cutler, D.M., Glaeser, E.L., Shapiro, J.M., 2003. Why Have Americans Become More Obese? *J. Econ. Perspect.* 17, 93–118. doi:10.1257/089533003769204371
- Darguère, J.M., 2000. Lexique des compléments alimentaires. Dangles.
- Davies, C.G.A., Labuza, T.P., 1997. The Maillard reaction: application to confectionery products. *Confect. Sci.* 35–66.
- Defaye, J., Fernández, J.M.G., 1994. Protonic reactivity of sucrose in anhydrous hydrogen fluoride. *Carbohydr. Res.* 251, 17–31.
- Defaye, J., Garcia Fernandez, J.M., 1995. The oligosaccharide components of caramel. *Zuckerindustrie* 120, 700–704.
- Delaplace, G., Guerin, R., 2006. Mélange des produits pâteux: Performances des agitateurs. *Tech. Ing. Agroaliment.* 2.
- Demeyre, J.-F., 2007. Caractérisation de l'homogénéité de mélange de poudres et de l'agitation en mélangeur Triaxe®.
- Dergal, S.B., 2006. Química de los alimentos. Pearson Educación.
- Derksen, J.J., 2003. Numerical simulation of solids suspension in a stirred tank. *AIChE J.* 2700–2714.
- Directive 95/45/CE de la Commission établissant des critères de pureté spécifiques pour les colorants pouvant être utilisés dans les denrées alimentaires, 1995.
- Dossier Cedus, n.d. Le caramel. Mathlouthi Roger MC.
- Dupuis, D., 2008. Mesure de la viscosité V Viscosimètres et rhéomètres. *Tech. Ing. Mes. Contrô.*
- Dupuis, D., Wolff, C., 2008. Mesure de la viscosité - Principes généraux. 4, R2350.
- EDF, 1993. Nigay Sa: le premier adepte de la cuisson par induction en agroalimentaire. *Cah. Ind. Aliment.* 31, 23–25.
- Erickson, E.R., Bernsten, R.A., Eliason, M.A., 1966. Viscosity of Corn Sirup. *J. Chem. Eng. Data* 11, 485–488. doi:10.1021/je60031a008
- Fachri, B.A., Abdilla, R.M., Bovenkamp, H.H. van de, Rasrendra, C.B., Heeres, H.J., 2015. Experimental and Kinetic Modeling Studies on the Sulfuric Acid Catalyzed Conversion of D -Fructose to 5-Hydroxymethylfurfural and Levulinic Acid in Water. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 3, 3024–3034. doi:10.1021/acssuschemeng.5b00023
- Fadel, H., Farouk, A., 2002. Caramelization of maltose solution in presence of alanine. *Amino Acids.*
- Fadel, H.H., Mageed, M.A.A., Samad, A.K.M.A., Lotfy, S.N., 2006. Cocoa substitute: Evaluation of sensory qualities and flavour stability. *Eur. Food Res. Technol.* 223, 125–131.
- Finney, E.E., 1973. Elementary Concepts of Rheology Relevant to Food Texture Studies, in: Kramer, A., Szczesniak, A.S. (Eds.), *Texture Measurements of Foods*. Springer Netherlands, Dordrecht, pp. 33–51.

- Flamm, G., Glinsmann, W., Kritchevsky, D., Prosky, L., Roberfroid, M., 2001. Inulin and Oligofructose as Dietary Fiber: A Review of the Evidence. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 41, 353–362. doi:10.1080/20014091091841
- Fletcher, C.A.J., 1998. *Computational Techniques for Fluid Dynamics 1*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg.
- Flood, A.E., Addai-Mensah, J., Johns, M.R., White, E.T., 1996. Refractive Index, Viscosity, Density, and Solubility in the System Fructose + Ethanol + Water at 30, 40, and 50 °C. *J. Chem. Eng. Data* 41, 418–421. doi:10.1021/je950188f
- Food Chemicals Codex, 1996. . *Comm. Food Chem. Codex Food Nutr. Board Inst. Med. Natl. Acad. Sci.*
- Fulponi, L., 2010. Initiatives des pouvoirs publics concernant l'alimentation, la santé et la nutrition.
- García-Moreno, M.I., Benito, J.M., Mellet, C.O., Fernández, J.M.G., 2008. Chemical and Enzymatic Approaches to Carbohydrate-Derived Spiroketals: Di-D-Fructose Dianhydrides (DFAs). *Molecules* 13, 1640–1670. doi:10.3390/molecules13081640
- Baños, J.L., del Castillo, M.D., Sanz, M.L., Olano, A., Corzo, N., 2005. Maillard reaction during storage of powder enteral formulas. *Food Chem.* 89, 555–560. doi:10.1016/j.foodchem.2004.03.008
- Gattuso, G., Nepogodiev, S.A., Stoddart, J.F., 1998. Synthetic Cyclic Oligosaccharides. *Chem. Rev.* 98, 1919–1958. doi:10.1021/cr960133w
- Gedye, R., Smith, F., Westaway, K., Ali, H., Baldisera, L., Laberge, L., Rousell, J., 1986. The use of microwave ovens for rapid organic synthesis. *Tetrahedron Lett.* 27, 279–282.
- Geier, M.S., Butler, R.N., Howarth, G.S., 2007. Inflammatory bowel disease: current insights into pathogenesis and new therapeutic options; probiotics, prebiotics and synbiotics. *Int. J. Food Microbiol.* 115, 1–11. doi:10.1016/j.ijfoodmicro.2006.10.006
- Gelves, R., Benavides, A., Quintero, J.C., 2013. Predicción del comportamiento hidrodinámico en el escalado de un reactor de tanque agitado para procesos aerobios, mediante CFD. *Ingeniare Rev. Chil. Ing.* 21, 347–361.
- Général Sucrière, S., 1971. Procédé et dispositif de production de sirop de caramel. FR 2.086.963.
- Général Sucrière, S., 1970. Procédé et dispositif de production de sirop de caramel. FR. 2.086.963.
- Gibson, G.R., Roberfroid, M.B., 1995. Dietary modulation of the human colonic microbiota: introducing the concept of prebiotics. *J. Nutr.* 125, 1401–1412.
- Giguere, R.J., Terry, L.B., Scott, D., 1986. Application of commercial microwave ovens to organic synthesis. *Tetrahedron Lett.* 4945–4948.
- Greenshields, R.N., 1973. Caramel - Part 2□: Manufacture, composition and property. *Process Biochem.* 17–20.
- Gudiel-Urbano, M., Goñi, I., 2002. Effect of edible seaweeds (*Undaria pinnatifida* and *Porphyra tenera*) on the metabolic activities of intestinal microflora in rats. *Nutr. Res.* 22, 323–331. doi:10.1016/S0271-5317(01)00383-9
- Güemez, M.B., Requies, J., Agirre, I., Arias, P.L., Barrio, V.L., Cambra, J.F., 2013. Acetalization reaction between glycerol and n-butyraldehyde using an acidic ion

- exchange resin. Kinetic modelling. *Chem. Eng. J.* 228, 300–307. doi:10.1016/j.cej.2013.04.107
- Han, C.D., Kim, K.U., Siskovic, N., Huang, C.R., 1975. An appraisal of rheological models as applied to polymer melt flow. *Rheol. Acta* 14, 533–549. doi:10.1007/BF01525305
- Haraguchi, K., 2011. Two Types of Inulin Fructotransferases. *Materials* 4, 1543–1547. doi:10.3390/ma4091543
- Heldman, D.R., 2001. Prediction models for thermophysical properties of foods. *Food Sci. Technol.* 1–24.
- Hemmat Esfe, M., Saedodin, S., 2014. An experimental investigation and new correlation of viscosity of ZnO–EG nanofluid at various temperatures and different solid volume fractions. *Exp. Therm. Fluid Sci.* 55, 1–5. doi:10.1016/j.expthermflusci.2014.02.011
- Hilton, H.W., 1963. Hilton, *Methods Carbohydrate. Chemistry*, 2 (1963) 199-203.
- Hoover, W.J., 1964. Corn sweeteners, in: *Food Processing Operations*. M.A. Joslyn and J.L.Heid.
- Hosseini, S., Patel, D., Ein-Mozaffari, F., Mehrvar, M., 2010. Study of solid–liquid mixing in agitated tanks through computational fluid dynamics modeling, *Ind. Eng. Chem. Res.* 49(9) (2010) 4426–4435. *Ind. Eng. Chem. Res.* 4426–4435.
- Idri, I., 2010. Mise en place, extrapolation et optimisation d’un procédé de production de caramels prébiotiques riches en DiAnhydrides de Fructose (DAF). Exploration d’autres méthodes de production. Université Pierre et Marie Curie , Université de Seville.
- Idri, I., Havet, J.-L., Garcia Fernandez, J.M., Ferroud, C., Porte, C., 2012. Microwave-assisted synthesis of prebiotic di-D-fructose dianhydride-enriched caramels. *Food Chem.* 134, 1527–1532. doi:10.1016/j.foodchem.2012.03.068
- Idri, I., Havet, J.-L., Garcia Fernandez, J.M., Porte, C., 2013. Prebiotic Di-D-Fructose Dianhydride-enriched caramels: Development of Batch Process (1 L) and Optimization of Operating Conditions. *J. Food Process Eng.* 36, 95–102. doi:10.1111/j.1745-4530.2011.00659.x
- Jacquot, M., Fagot, P., Voilley, A., 2011. *La couleur des aliments: De la théorie à la pratique*. Lavoisier.
- Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives, Meeting, Food and Agriculture Organization of the United Nations (Eds.), 2011. *Compendium of food additive specifications: Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives, 74th Meeting 2011*. Food and Agriculture Organization of the United Nations, Rome.
- Kayode A, A., 2011. *Modeling of chemical kinetics and reactor design*, Gulf Professional Publishing. USA.
- Koh, P.T.L., Xantidis, F., 1999. CFD modelling in the scale-up of a stirred reactor for the production of resin beads, in: *2nd International Conference on CFD in the Minerals and Process Industries* , CSIRO. Melbourne, Australia.
- Konijn, B.J., Sanderink, O.B.J., Kruyt, N.P., 2014. Experimental study of the viscosity of suspensions: Effect of solid fraction, particle size and suspending liquid. *Powder Technol.* 266, 61–69. doi:10.1016/j.powtec.2014.05.044

- Kramer, A.D., Twigg, B.A., 1966. *Fundamentals of Quality Control for the Food Industry*. Avi Publishing Company.
- Kress-Rogers, E., Brimelow, C.J.B., 2001. *Instrumentation and Sensors for the Food Industry*. Elsevier.
- Kroh, L.W., 1994. Caramelisation in food and beverages. *Food Chem., Interactions in Beverages* 51, 373–379. doi:10.1016/0308-8146(94)90188-0
- Kunz, C., Rudloff, S., Baier, W., Klein, N., Strobel, S., 2000. Oligosaccharides in Human Milk: Structural, Functional, and Metabolic Aspects. *Annu. Rev. Nutr.* 20, 699–722. doi:10.1146/annurev.nutr.20.1.699
- Lakdawalla, D., Philipson, T., 2009. The growth of obesity and technological change. *Econ. Hum. Biol.* 7, 283–293.
- Lassalle-Saint-Jean, V., 1968. Le Caramel. *Rev. Port. Quimica* 10, 65–128.
- LeBel, R.G., Goring, D.A.I., 1962. Density, Viscosity, Refractive Index, and Hygroscopicity of Mixtures of Water and Dimethyl Sulfoxide. *J. Chem. Eng. Data* 7, 100–101.
- Lemus Rodríguez, Z., Rodríguez Carbonell, A., Vistel Vigo, M., Chong Quesada, A., 1998. Escalado por modelación en la producción farmacéutica. *Rev. Cuba. Farm.* 32, 7–12.
- Letellier, B., Xuereb, C., Swaels, P., Hobbes, P., Bertrand, J., 2002. Scale-up in laminar and transient regimes of a multi-stage stirrer, a CFD approach. *Chem. Eng. Sci.* 57, 4617–4632.
- Li, Y., Lu, X., Yuan, L., Liu, X., 2009. Fructose decomposition kinetics in organic acids-enriched high temperature liquid water. *Biomass Bioenergy* 33, 1182–1187. doi:10.1016/j.biombioe.2009.05.003
- Maa, Y.F., Hsu, C., 1996. Liquid-liquid emulsification by static mixers for use in microencapsulation. *J. Microencapsul.* 13, 419–433. doi:10.3109/02652049609026028
- Manley-Harris, M., 1993. Oligo- and polysaccharides formed during the thermolysis of sucrose.
- Manley-Harris, M., Richards, G.N., 1996. Di-D-fructose dianhydrides and related oligomers from thermal treatments of inulin and sucrose. *Carbohydr. Res.* 287, 183–202.
- Manley-Harris, M., Richards, G.N., 1993. Preparation of trisaccharides (kestoses) and polymers by pyrolysis of amorphous sucrose. Google Patents.
- Martins, S.I., Jongen, W.M., Van Boekel, M.A., 2000. A review of Maillard reaction in food and implications to kinetic modelling. *Trends Food Sci. Technol.* 11, 364–373.
- McCabe, W., Smith, J., Harriott, P., 2005. *Unit Operations of Chemical Engineering*. McGraw-Hill Education.
- Mersmann, A., Werner, F., Maurer, S., Bartosch, K., 1998. Theoretical prediction of the minimum stirrer speed in mechanically agitated suspensions. *Chem. Eng. Process* 503–510.
- Michaelides, E.E. (Stathis), 2014. Viscosity, in: *Nanofluidics*. Springer International Publishing, pp. 117–161.
- Middleman, S., 1974. Drop Size Distributions Produced by Turbulent Pipe Flow of Immiscible Fluids through a Static Mixer. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 13, 78–83. doi:10.1021/i260049a015

- Midoux, N., 1985. Mécanique et rhéologie des fluides en génie chimique. Tec & Doc.
- Minamida, K., Kaneko, M., Ohashi, M., Sujaya, I.N., Sone, T., Wada, M., Yokota, A., Hara, H., Asano, K., Tomita, F., 2005. Effects of difructose anhydride III (DFA III) administration on bile acids and growth of DFA III-assimilating bacterium *Ruminococcus productus* on rat intestine. *J. Biosci. Bioeng.* 99, 548–554. doi:10.1263/jbb.99.548
- Mineo, H., Amano, M., Minaminida, K., Chiji, H., Shigematsu, N., Tomita, F., Hara, H., 2006. Two-week feeding of difructose anhydride III enhances calcium absorptive activity with epithelial cell proliferation in isolated rat cecal mucosa. *Nutrition* 22, 312–320. doi:10.1016/j.nut.2005.06.015
- Mingzhong, L., Graeme, W., Derek, W., Kevin, J.R., 2005. Scale up study of retreat curve impeller stirred tanks using LDA measurements and CFD simulation. *Chem. Eng. J.* 81–90.
- Minifie, B.W., 1989. History and Development, in: *Chocolate, Cocoa and Confectionery: Science and Technology*. Springer Netherlands, pp. 3–34.
- Mitschka, P., 1982. Simple conversion of Brookfield RVT readings into viscosity functions. *Rheol. Acta* 21, 207–209.
- Moll, N., 1993. Schéma de principe des réactions de brunissement non enzymatique, in: *Industries alimentaires et agricoles. Presented at the Colloque les réactions de Maillard et de caramélisation*, Editions de Courcelles, pp. 301–307.
- Montilla, A., Ruiz-Matute, A.I., Sanz, M.L., Martínez-Castro, I., del Castillo, M.D., 2006. Difructose anhydrides as quality markers of honey and coffee. *Food Res. Int.* 39, 801–806. doi:10.1016/j.foodres.2006.03.002
- Moore, W.J., 1972. *Physical Chemistry*, Prentice-Hall, Inc., Englewood. Prentice-Hall, Inc., Englewood, Englewood Cliffs NJ.
- Moreton, C., 2009. Analyse des caramels liquides: développement et validation de nouvelles méthodes basées sur la chromatographie en phase liquide bidimensionnelle (LC-LC). Université Claude Bernard-Lyon 1.
- Morrow, A.L., Ruiz-Palacios, G.M., Altaye, M., Jiang, X., Guerrero, M.L., Meinzen-Derr, J.K., Farkas, T., Chaturvedi, P., Pickering, L.K., Newburg, D.S., 2004. Human milk oligosaccharides are associated with protection against diarrhea in breast-fed infants. *J. Pediatr.* 145, 297–303. doi:10.1016/j.jpeds.2004.04.054
- Nakamura, T., Ogata, Y., Shitara, A., Nakamura, A., Ohta, K., 1995. Continuous production of fructose syrups from inulin by immobilized inulinase from *Aspergillus niger* mutant 817. *J. Ferment. Bioeng.* 80, 164–169. doi:10.1016/0922-338X(95)93213-4
- National Institutes of Health (NIH) [WWW Document], n.d. . Natl. Inst. Health NIH. URL <https://www.nih.gov/> (accessed 12.2.16).
- Norme Standard Afnor NF V00-100, 1988. . Assoc. Fr. Norm.
- Nutraceutical Advisory Group (NAG), U.S., n.d. , 108 Nutraceutical Initiative, 108,113 nutraceuticals, 107-8,112,113.
- OCDE, FAO, 2014. Perspectives agricoles de l'OCDE et de la FAO 2014, Perspectives agricoles de l'OCDE et de la FAO. Éditions OCDE.

- Oh, J., Agrawal, G., Sreedhar, B., Donaldson, M.E., Schultz, A.K., Frank, T.C., Bommarius, A.S., Kawajiri, Y., 2015. Conversion improvement for catalytic synthesis of propylene glycol methyl ether acetate by reactive chromatography: Experiments and parameter estimation. *Chem. Eng. J.* 259, 397–409. doi:10.1016/j.cej.2014.08.008
- Ohira, T., Hara, E., Takagi, Y., 1979. Process for preparing caramel. US4138271.
- OMS | Maladies non transmissibles [WWW Document], 2013. . WHO. URL <http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs355/fr/> (accessed 12.1.16).
- Oshinowo, L., Gunnewiek, L., Fraser, K., 2003. CFD in autoclave circuit design. *Hydrometallurgy* 671–686.
- Pascal, R., Boiteau, L., Commeyras, A., 2005. From the Prebiotic Synthesis of α -Amino Acids Towards a Primitive Translation Apparatus for the Synthesis of Peptides, in: Walde, P. (Ed.), *Prebiotic Chemistry, Topics in Current Chemistry*. Springer Berlin Heidelberg, pp. 69–122.
- Paul, E.L., Atiemo-Obeng, V.A., Kresta, S.M. (Eds.), 2004. *Handbook of industrial mixing: science and practice*. Wiley-Interscience, Hoboken, N.J.
- Perino, S., Chemat, F., 2015. Chauffage micro-ondes comme éco-procédé en industrie agroalimentaire. *Tech. Ing.* F3070.
- Perrot, N., Trelea, I.C., Baudrit, C., Trystram, G., Bourguine, P., 2011. Modelling and analysis of complex food systems: State of the art and new trends. *Trends Food Sci. Technol.* 22, 304–314. doi:10.1016/j.tifs.2011.03.008
- Physical Properties of Glycerine and Its Solutions, 1963. . Glycerine Producers' Association.
- Pintea, A.M., 2008. Food colorants derived from natural sources by processing. In: Carmen Socaciu (Eds.), *Food Color. Chem. Funct. Prop.* Taylor Francis Group 329–343.
- Polyanin, A.D., Kutepov, A.M., Kazenin, D.A., Vyazmin, A.V., 2001. *Hydrodynamics, Mass and Heat Transfer in Chemical Engineering*. CRC Press.
- Pons Jaouen, I., 1993. [Focusing of process for aromatic caramels by microwaves (Ets BRAS-FOUCARD): coupling of analytical and sensorial methods], in: *Industries Alimentaires et Agricoles (France)*. Presented at the Colloque: les réactions de Maillard et de caramélisation, Paris (France), 17 Sep 1992.
- Pool-Zobel B., van Loo, J., Rowland, I., Roberfroid, M.B., 2002. Experimental evidences on the potential of prebiotic fructans to reduce the risk of colon cancer. *Br. J. Nutr.* 87, 273–281. doi:10.1079/BJNBJN/2002548
- Rahman, M.S., 2009. *Food Properties Handbook, Second Edition*. CRC Press.
- Rao, A., 2010. *Rheology of Fluid and Semisolid Foods: Principles and Applications*. Springer Science & Business Media.
- Rastall, R.A., Maitin, V., 2002. Prebiotics and synbiotics: towards the next generation. *Curr. Opin. Biotechnol.* 13, 490–496. doi:10.1016/S0958-1669(02)00365-8
- Ratsimba, V., 2000. Contribution à l'étude analytique, microbiologique et sensorielle des dianhydrides du D-fructose, composants essentiels de la partie non volatile du caramel. Université de Bourgogne.
- Ratsimba, V., Garcia Fernandez, J.M., Defaye, J., Nigay, H., Voilley, A., 1999. Qualitative and quantitative evaluation of mono- and disaccharides in D-fructose, D-glucose and

- sucrose caramels by gas-liquid chromatography--mass spectrometry Di-D-fructose dianhydrides as tracers of caramel authenticity. *J. Chromatogr. A*.
- Richards, G., 1996. Production of fructose dianhydride products and derivatives from inulin. WO1996039444 A1.
- Richards, G.N., 1999. Production of fructose dianhydride products from inulin. US5925190 A.
- Richards, G.N., 1994. Process for producing caramel having a high content of fructose oligosaccharides and caramel product produced thereby. US5318794 A.
- Roustan, M., Pharamond, J.-C., Line, A., 1999. Agitation. *Melange: Concepts Theoriques Base*. Ed. Techniques Ingénieur.
- Roussel, S., 2000. Cuisson-extrusion des aliments, in: *Techniques de L'ingénieur*. p. F3120.
- Rubio Castillo, E.M., 2004. Nuevos métodos de síntesis y purificación de dianhidridos de fructosa.
- Sangeetha, P.T., Ramesh, M.N., Prapulla, S.G., 2005. Recent trends in the microbial production, analysis and application of Fructooligosaccharides. *Trends Food Sci. Technol.* 16, 442–457. doi:10.1016/j.tifs.2005.05.003
- Sassi, F., Hurst, J., 2008. The prevention of lifestyle-related chronic diseases: an economic framework. *OECD Health Work. Pap.*
- Schlubach, H.H., Knoop, H., 1933. Carbohydrates of the Jerusalem artichoke. *Annalítica* 19–30.
- Schneider, N., Gerber, M., 2014. Correlation between viscosity, temperature and total solid content of algal biomass. *Bioresour. Technol.* 170, 293–302. doi:10.1016/j.biortech.2014.07.107
- Schüth, F., Rinaldi, R., Meine, N., 2013. Method for acid catalyzed oligomerisation of monosaccharides or disaccharides. WO2013091621 A3.
- Scotto, M., Pitre, G., 2008. Masse volumique en conduite fermée, in: *Techniques de L'ingénieur*, r2347. Techn.
- Senapati, P.K., Mishra, B.K., Parida, A., 2010. Modeling of viscosity for power plant ash slurry at higher concentrations: Effect of solids volume fraction, particle size and hydrodynamic interactions. *Powder Technol.* 197, 1–8. doi:10.1016/j.powtec.2009.07.005
- Sengar, G., Sharma, H.K., 2014. Food caramels: a review. *J. Food Sci. Technol.* 51, 1686–1696. doi:10.1007/s13197-012-0633-z
- Serebryakova, M.A., Dimov, S.V., Bardakhanov, S.P., Novopashin, S.A., 2015. Thermal conductivity, viscosity and rheology of a suspension based on Al₂O₃ nanoparticles and mixture of 90% ethylene glycol and 10% water. *Int. J. Heat Mass Transf.* 83, 187–191. doi:10.1016/j.ijheatmasstransfer.2014.12.002
- Shan, X., Cheng, Z., Li, Y., 2011. Solvent Effects on Hydration of Cyclohexene over H-ZSM-5 Catalyst. *J. Chem. Eng. Data* 56, 4310–4316. doi:10.1021/je200119h
- Sherman, P., 1970. Industrial rheology with particular reference to foods, pharmaceuticals, and cosmetics. *Ind. Rheol. Part. Ref. Foods Pharm. Cosmet.*

- Sherman, P.M., Cabana, M., Gibson, G.R., Koletzko, B.V., Neu, J., Veereman-Wauters, G., Ziegler, E.E., Walker, W.A., 2009. Potential roles and clinical utility of prebiotics in newborns, infants, and children: proceedings from a global prebiotic summit meeting, New York City, June 27-28, 2008. *J. Pediatr.* 155, S61-70. doi:10.1016/j.jpeds.2009.08.022
- Société Nigay, S.A., n.d. Documentation Nigay Sa [WWW Document]. www.nigay.com.
- Suárez-Pereira, E., Rubio, E.M., Pilard, S., Ortiz Mellet, C., García Fernández, J.M., 2010. Di-fructose Dianhydride-Enriched Products by Acid Ion-Exchange Resin-Promoted Caramelization of D-Fructose: Chemical Analyses. *J. Agric. Food Chem.* 1777–1787.
- Sumaya-Martinez, M.T., Thomas, S., Linard, B., Binet, A., Guerard, F., 2005. Effect of Maillard reaction conditions on browning and antiradical activity of sugar–tuna stomach hydrolysate model system. *Food Res. Int.* 38, 1045–1050. doi:10.1016/j.foodres.2005.03.015
- Sweeley, C.C., Bentley, R., Makita, M., Wells, W.W., 1963. Gas-Liquid Chromatography of Trimethylsilyl Derivatives of Sugars and Related Substances. *J. Am. Chem. Soc.* 85, 2497–2507. doi:10.1021/ja00899a032
- Syam Sundar, L., Venkata Ramana, E., Singh, M.K., Sousa, A.C.M., 2014. Thermal conductivity and viscosity of stabilized ethylene glycol and water mixture Al₂O₃ nanofluids for heat transfer applications: An experimental study. *Int. Commun. Heat Mass Transf.* 56, 86–95. doi:10.1016/j.icheatmasstransfer.2014.06.009
- Syzrantsev, V.V., Zavyalov, A.P., Bardakhanov, S.P., 2014. The role of associated liquid layer at nanoparticles and its influence on nanofluids viscosity. *Int. J. Heat Mass Transf.* 72, 501–506. doi:10.1016/j.ijheatmasstransfer.2013.12.082
- Szczesniak, A.S., Farkas, E., 1962. Objective Characterization of the Mouthfeel of Gum Solutions. *J. Food Sci.* 27, 381–385. doi:10.1111/j.1365-2621.1962.tb00112.x
- Tabilo-Munizaga, G., Barbosa-Cánovas, G.V., 2005. Rheology for the food industry. *J. Food Eng.* 67, 147–156. doi:10.1016/j.jfoodeng.2004.05.062
- Tamburini, A., Cipollina, A., Micale, G., Brucato, A., Ciofalo, M., 2012. CFD simulations of dense solid–liquid suspensions in baffled stirred tanks: prediction of the minimum impeller speed for complete suspension. *Chem. Eng. J.* 234–255.
- Tanaka, K., Uchiyama, T., Ito, A., 1972. Formation of di-d-fructofuranose 1,2':2,3' dianhydride from inulin by an extracellular inulase of *Arthrobacter ureafaciens*. *Biochim. Biophys. Acta BBA - Enzymol.* 284, 248–256. doi:10.1016/0005-2744(72)90063-0
- Tang, P., Yu, J., 2014a. Kinetic Analysis on Deactivation of a Solid Brønsted Acid Catalyst in Conversion of Sucrose to Levulinic Acid. *Ind. Eng. Chem. Res.* 53, 11629–11637. doi:10.1021/ie501044c
- Tang, P., Yu, J., 2014b. Kinetic Analysis on Deactivation of a Solid Brønsted Acid Catalyst in Conversion of Sucrose to Levulinic Acid. *Ind. Eng. Chem. Res.* 53, 11629–11637. doi:10.1021/ie501044c
- Taper H.S., Roberfroid, M.B., 2002. Inulin/oligofructose and anticancer therapy. *Br. J. Nutr.* 87, 283–286. doi:10.1079/BJNBJN/2002549
- Tatterson, G.B., 1991. Fluid Mixing and Gas Dispersion in Agitated Tanks. McGraw-Hill.

- Taweel, A.M.A., Walker, L.D., 1983. Liquid dispersion in static in-line mixers. *Can. J. Chem. Eng.* 61, 527–533. doi:10.1002/cjce.5450610406
- Ted Joseph, C., 1999. Kinetics of formation of di-D-fructose dianhydrides from thermal treatments of inulin. Theses Diss. Prof. Pap.
- Thakur, R.K., Vial, C., Nigam, K.D.P., Nauman, E.B., Djelveh, G., 2003. Static Mixers in the Process Industries—A Review. *Chem. Eng. Res. Des.* 81, 787–826. doi:10.1205/026387603322302968
- Thompson-Chagoyán, O.C., Maldonado, J., Gil, A., 2005. Aetiology of inflammatory bowel disease (IBD): role of intestinal microbiota and gut-associated lymphoid tissue immune response. *Clin. Nutr. Edinb. Scotl.* 24, 339–352. doi:10.1016/j.clnu.2005.02.009
- Tissot, S., Farhat, M., Hacker, D.L., Anderlei, T., Kühner, M., Comninellis, C., Wurm, F., 2010. Determination of a scale-up factor from mixing time studies in orbitally shaken bioreactors. *Biochem. Eng. J.* 52, 181–186. doi:10.1016/j.bej.2010.08.005
- Tiu, C., Boger, D.V., 1974. Complete Rheological Characterization of Time-Dependent Food Products. *J. Texture Stud.* 5, 329–338. doi:10.1111/j.1745-4603.1974.tb01439.x
- Toftgaard Pedersen, A., Ringborg, R., Grotkjær, T., Pedersen, S., Woodley, J.M., 2015. Synthesis of 5-hydroxymethylfurfural (HMF) by acid catalyzed dehydration of glucose–fructose mixtures. *Chem. Eng. J.* 273, 455–464. doi:10.1016/j.cej.2015.03.094
- Tomasik, P., Pałasiński, M., Wiejak, S., 1989. The Thermal Decomposition of Carbohydrates. Part I. The Decomposition of Mono-, Di-, and Oligo-Saccharides, in: Horton, R.S.T. and D. (Ed.), *Advances in Carbohydrate Chemistry and Biochemistry*. Academic Press, pp. 203–278.
- Tomotani, E.J., Vitolo, M., 2007. Production of high-fructose syrup using immobilized invertase in a membrane reactor. *J. Food Eng.* 80, 662–667. doi:10.1016/j.jfoodeng.2006.07.002
- Trambouze, P., Euzen, J.-P., 2002. *Les Réacteurs Chimiques*. Editions OPHRYS.
- Transparency Market Research, n.d. Market Research Reports, Industry Research Firm, Consulting Services [WWW Document]. URL <http://www.transparencymarketresearch.com/> (accessed 12.2.16).
- Tsuji, Y., 2007. Y. Tsuji, Multi-scale modeling of dense phase gas–particle flow, *Chem. Eng. Sci.* 62(13) (2007) 3410–3418. *Chem. Eng. Sci.* 3410–3418.
- Uchiyama, T., 1983. Formation of Di-fructose Anhydride III from Inulin by the Root of *Lycoris radiata* Herbert. *Agric. Biol. Chem.* 47, 437–439. doi:10.1080/00021369.1983.10865656
- Uedaria, H., 1970. . *J. Phys. Chem.* 2211.
- Uhl, V., 2012. *Mixing V1: Theory and Practice*. Elsevier.
- Uribe-Ramirez, A.R., Rivera-Aguilera, R., Aguilera-Alvarado, A.F., Murrieta-Luna, E., 2012. Agitación y mezclado, 4(1), 22-29. *Rev. Enlace Quím. UG* 22–29.
- Van de Steene, E., De Clercq, J., Thybaut, J.W., 2014. Ion-exchange resin catalyzed transesterification of ethyl acetate with methanol: Gel versus macroporous resins. *Chem. Eng. J.* 242, 170–179. doi:10.1016/j.cej.2013.12.025

- Van de Wal, M., de Jager, B., 2001. A review of methods for input/output selection. *Automatica* 37, 487–510. doi:10.1016/S0005-1098(00)00181-3
- Waghmare, Y., Falk, R., Graham, L., Koganti, V., 2011. Drawdown of floating solids in stirred tanks: Scale-up study using CFD modeling. *Int. J. Pharm.* 418, 243–253. doi:10.1016/j.ijpharm.2011.05.039
- Wang, S., He, L., Guo, J., Zhao, J., Tang, H., 2015. Intrinsic viscosity and rheological properties of natural and substituted guar gums in seawater. *Int. J. Biol. Macromol.* 76, 262–268. doi:10.1016/j.ijbiomac.2015.03.002
- Watanabe, T., 1978. Studies on the crystallization of fructose. *Seito Gijutsu Kenkyukai Shi Proc. Res. Soc. Jpn. Sugar Refineries Technol.*
- Xuereb, C., Poux, M., 2006. *Agitation et mélange*: Aspects fondamentaux et applications industrielles. DUNOD.
- Yu, Y., Wu, H., 2011. Kinetics and Mechanism of Glucose Decomposition in Hot-Compressed Water: Effect of Initial Glucose Concentration. *Ind. Eng. Chem. Res.* 50, 10500–10508. doi:10.1021/ie2011388
- Zhang, H., Ding, J., Qiu, Y., Zhao, Z., 2012. Kinetics of esterification of acidified oil with different alcohols by a cation ion-exchange resin/polyethersulfone hybrid catalytic membrane. *Bioresour. Technol.* 112, 28–33. doi:10.1016/j.biortech.2012.02.104
- Zhang, J., Cao, Y., Li, H., Ma, X., 2014. Kinetic studies on chromium-catalyzed conversion of glucose into 5-hydroxymethylfurfural in alkylimidazolium chloride ionic liquid. *Chem. Eng. J.* 237, 55–61. doi:10.1016/j.cej.2013.10.007
- Zlokarnik, M., 1991. *Dimensional Analysis and Scale-up in Chemical Engineering*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg.

RESUME

Le marché des aliments fonctionnels (aliments offrant des propriétés bénéfiques pour la santé) est en pleine évolution et fait l'objet de recherches importantes dans le secteur agroalimentaire. Cette thèse a pour objectif de caractériser expérimentalement un procédé de production de caramels riches en dihydrates de fructose (DAF) à l'échelle laboratoire en vue d'une extrapolation à l'échelle semi-pilote par CFD (Computational Fluid Dynamics). Ces caramels ont été préparés à partir d'un sirop de fructose en présence d'une résine qui joue le rôle de catalyseur. L'influence du titre en fructose, de la teneur en résine et de la température a été étudiée. Dans un premier temps, une étude a été menée pour établir des lois de vitesse à partir d'un mécanisme de réaction simplifié. Le suivi cinétique permet d'atteindre jusqu'à 50% de DAF selon les conditions opératoires. Dans un second temps, la caractérisation des fluides prenant part lors de la réaction de caramélisation a été étudiée. Un changement de comportement a été observé lors de la réaction. Le fluide newtonien devient non-newtonien (rhéofluidifiant). Dans un troisième temps, le comportement hydrodynamique du système a été analysé par CFD afin de proposer un semi-pilote présentant des résultats similaires à ceux mesurés à l'échelle laboratoire. La proposition issue du calcul numérique basé sur les nombres adimensionnels est un réacteur discontinu de géométrie cylindrique muni d'un agitateur de type semi-circulaire. Le mélangeur statique a été aussi envisagé. Dans ce cas, la vitesse radiale du fluide ($0,2 \text{ m.s}^{-1}$) est le facteur d'extrapolation. Enfin, la faible consommation énergétique de ce réacteur continu présente un véritable atout pour produire des caramels à l'échelle industrielle.

Mots-clés : caramel ; dihydrates de fructose ; extrapolation ; cinétique ; rhéologie ; simulation ; modélisation

ABSTRACT

The functional food market (foods with beneficial properties for health) is increasing and is subject of important research in the food industry. The goal of this thesis has been experimental characterization of caramels with high proportion of di-fructose anhydrides (DFA) processes, using laboratory-scale experiments with the aim to design a semi-pilot-scale reactor by CFD (Computational Fluid Dynamics). These caramels were prepared from a solution of fructose syrup with a resin catalyst. The influence of the ratio fructose/water, proportion of resin and temperature were studied. In a first step, a study was carried out to establish the kinetics laws from a simplified reaction mechanism. The results showed a DAF's yield of up to 50% depending on the operating conditions. In a second step, the fluids involved in caramelization reaction were characterized. A behavior change outcome was observed during the reaction: the Newtonian fluid becomes non-Newtonian (rheofluidifying). In a third step, the hydrodynamic behavior was analyzed by CFD in order to propose a semi-pilot-scale reactor with similar results to laboratory scale. The numerical modeling based on non-dimensional numbers proposes a batch reactor with cylindrical geometry equipped with a stirrer of semi-circular type. The static mixer was also contemplated. In this case, the radial velocity of fluid (0.2 m.s^{-1}) is the scale up factor. Finally, the low energy consumption of this continuous reactor represents a real advantage to produce caramel to industrial scale.

Keys words: caramel; di-fructose anhydrides; scale-up; kinetic; rheology; simulation; modeling

RESUMEN

El mercado de los alimentos funcionales (alimentos con propiedades benéficas para la salud) está en plena evolución y ha sido objeto de investigación en la industria alimentaria. Esta tesis tiene como objetivo caracterizar experimentalmente un proceso a escala de laboratorio para producir caramelos con alto contenido en dihidratos de fructosa (DAF), con el fin de extrapolar a una escala semi-piloto utilizando CFD (Computational Fluid Dynamics). Estos caramelos son obtenidos a partir de jarabe de fructosa utilizando una resina como catalizador. Se estudió la influencia de la proporción de fructosa, la proporción de resina y de la temperatura. En una primera etapa, se realizó un estudio para establecer las leyes de velocidad a partir de un mecanismo de reacción simplificado. El seguimiento cinético permitió alcanzar un rendimiento de hasta 50% en DAF dependiendo de las condiciones operatorias. En una segunda etapa, se realizó una caracterización de los fluidos implicados en la reacción de caramélización. Un cambio en el comportamiento del fluido durante la reacción fue observado. El fluido newtoniano se comporta como fluido no-newtoniano (adelgazante). En una tercera etapa, el comportamiento hidrodinámico del sistema fue analizado mediante CFD, a fin de proponer un reactor semi-piloto que presente resultados similares a los calculados para la escala laboratorio. La propuesta resultante del modelo matemático basado en los números adimensionales, es un reactor por lotes con una geometría cilíndrica y un agitador de tipo semicircular. Un mezclador estático fue también conceptualizado. En este caso, la velocidad radial del fluido ($0,2 \text{ m.s}^{-1}$) fue el factor de extrapolación del proceso. Por último, el bajo consumo de energía de este reactor continuo representa una verdadera ventaja para la producción de caramelos a nivel industrial.

Palabras claves: caramelo; dihidratos de fructosa; extrapolación; cinética; reología; simulación, modelado