

NNT° : 2019IAVF0009

# THESE DE DOCTORAT

préparée à l'Institut des sciences et industries du vivant et de l'environnement (AgroParisTech)

pour obtenir le grade de

**Docteur de l'Institut agronomique vétérinaire et forestier de France**

**Spécialité : Génie des Procédés**

École doctorale n° 581

Agriculture, alimentation, biologie, environnement et santé (ABIES)

*par*

**Violette MULOT**

## **Caractérisation expérimentale et modélisation multi-échelles des transferts thermiques et d'eau lors de la congélation des produits alimentaires**

Directeur de thèse : Denis FLICK

Co-encadrement de la thèse : Hayat BENKHELIFA, Fatou-Toutie NDOYE, Didier PATHIER

Thèse présentée et soutenue à AgroParisTech le 1<sup>er</sup> avril 2019 :

**Composition du jury :**

M. François PUEL, Professeur, CentraleSupélec

M. Olivier BALS, Maître de conférences, Université de Technologie de Compiègne

M. Olivier ROUAUD, Professeur, Oniris

Mme Hayat BENKHELIFA, Maître de conférences, AgroParisTech

M. Denis FLICK, Professeur, AgroParisTech

Mme Fatou-Toutie NDOYE, Ingénieur de recherche, Irstea

M. Didier PATHIER, Chef de projet, Air Liquide

Président du jury

Rapporteur

Rapporteur

Examineur

Directeur de thèse

Invitée

Invité



## Remerciements

Ce travail ayant été réalisé dans le cadre d'une thèse CIFRE en collaboration avec Air Liquide et Irstea, je tiens, tout d'abord, à remercier Air Liquide pour m'avoir offert l'opportunité de ce sujet de thèse et notamment l'équipe des Sciences de la Vie du Campus Innovation Paris. Je remercie également l'équipe GPAN du laboratoire Irstea qui m'a accueillie et encadrée pendant ces trois années. Enfin, j'adresse mes remerciements au département CIFRE de l'ANRT.



Nombreuses sont les personnes que je tiens à remercier pour ce travail de thèse.

Je remercie infiniment mon directeur de thèse, Denis Flick, qui a été d'un support scientifique et d'une réactivité incroyable. Il a su m'aider à répondre à la fois aux attentes industrielles et académiques. Je remercie mes encadrants : Hayat Benkhelifa, Fatou-Toutie Ndoye et Didier Pathier pour leur suivi tout au long de ma thèse, pour leurs conseils et leurs soutiens techniques. Merci Hayat pour ta persévérance (on a fini par avoir un créneau Cryo-MEB !!), merci Toutie pour tout le travail que nous avons effectué autour de la cristallisation (sauf peut-être le jus de viande... ;), merci Didier pour ton expertise en surgélation alimentaire et pour avoir bien voulu me faire confiance pour ce travail (et pour ton joli discours autour de l'eau pour mon départ :). Au delà de l'aspect professionnel, j'ai eu la chance d'avoir été entourée par des personnes bienveillantes, aux grandes qualités humaines.

Stéphanie Passot (AgroParisTech), Philippe Girardon et Nadia Mayoufi (Air Liquide) ont participé à mes comités de pilotage, je les remercie de m'avoir écoutée, suivie et d'avoir apporté leurs points de vue et leurs idées.

Ma thèse s'est déroulée à mi temps au sein de l'équipe Life Science, Air Liquide et de l'équipe GPAN du laboratoire IRSTEA. J'ai été accueillie chaleureusement dans ces 2 entités.

A Air Liquide, je remercie, tout d'abord, Mohammed Youbi-Idrissi, responsable du groupe Life Science pour m'avoir permis de travailler au sein de son équipe. Un grand merci à Vincent Alaterre pour sa gentillesse, pour son aide dans la conception mais aussi le fonctionnement du pilote expérimental, pour sa disponibilité. Antony Dallais a été également d'un réel soutien pour l'installation de ce pilote, pour son instrumentation (notamment un capteur de pression différentielle plutôt...capricieux) et pour de précieux conseils, merci ! Merci aussi à Aurélia Gérard pour son expérience qu'elle transmet et partage avec passion.

Un grand merci à Jordi Erra pour sa curiosité et ses connaissances sur tant de centres d'intérêts : toujours là pour aider et proposer de bonnes idées !

Je remercie Régis et Mohammed, à l'atelier, qui ont su prendre le temps d'écouter, comprendre et apporter leurs idées sur des demandes parfois bien originales.

## *Remerciements*

---

Je suis profondément reconnaissante envers Caroline Bertail et Gabriel Bert de l'équipe Material Science qui ont été d'un réel appui sur les études microscopiques. Ils ont su partager leur expertise et me guider dans l'adaptation de leurs méthodes sur des produits alimentaires. Enfin, un grand merci au reste de l'équipe Life Science, j'ai été très bien entourée : Nadia, Carlos, Dominique, Raphaëlle, Aude, Jean-Pierre, Patricia P., Patricia M., Alain, Anne, Ulysse, Cécile...

A IRSTEA, je remercie tout d'abord Laurence Fournaison et Anthony Delahaye qui m'ont accueilli au sein de leur unité. Je remercie également Onrawee Laguerre, responsable de l'équipe METFRI. Un grand merci à l'ensemble des permanents notamment Sylvie, Evelyne, Graciela, Romuald, Véronique, Eliamine, Sébastien...

Je tiens à remercier particulièrement Victor Vicent, il a su me guider et me transmettre ses connaissances en cristallisation et analyse de la microstructure des produits alimentaires. Enfin, merci aux doctorants GPAN pour tous ces moments conviviaux, leur écoute et leur partage : Thomas, Mouna, Ronia, Anh Thu, Fabien, Mahdjouba, Amokrane, Véronique...

Je remercie grandement Christophe Doursat (AgroParisTech) pour tout le travail effectué sur la modélisation des transferts d'eau et de chaleur à l'échelle du cristal, pour sa gentillesse, son écoute et sa disponibilité.

Et pour finir, je remercie ma famille et mes amis qui me soutiennent dans tous mes projets ! Je dois ma thèse à ma grand-mère, je la remercie d'avoir été fière de moi et de m'avoir donné l'ambition de la réussir.

## Table des matières

<b>Remerciements</b> .....	<b>3</b>
<b>Table des matières</b> .....	<b>5</b>
<b>Introduction</b> .....	<b>9</b>
<b>Chapitre 1 : Etude bibliographique</b> .....	<b>15</b>
Partie 1 : Technologies de congélation dans l'industrie agro-alimentaire.....	15
1. Vitesse de congélation et performance des procédés de congélation .....	15
2. Congélation mécanique.....	16
2.1 Congélation par air .....	16
2.2 Congélation dans des solutions à bas point de congélation .....	17
2.3 Congélation par contact direct.....	17
3. Congélation cryogénique.....	18
4. Procédés mixtes et nouveaux procédés.....	18
Partie 2 : Etude macroscopique de la congélation.....	19
1. L'eau et ses propriétés d'état .....	19
1.1 Changements d'état de l'eau pure.....	19
1.2 Solidification de l'eau dans les produits alimentaires.....	20
2. Mécanismes des transferts thermiques et d'eau et modélisation.....	28
2.1 Transfert thermique .....	28
2.2 Transfert d'eau .....	30
2.3 Modélisation des transferts pendant la congélation .....	33
3. Paramètres influençant les transferts pendant la congélation.....	39
3.1 Conditions opératoires de congélation.....	39
3.2 Caractéristiques du produit.....	41
4. Conclusion .....	42
Partie 3 : Etude microscopique de la congélation.....	43
1. Les mécanismes de la cristallisation .....	43
1.1 Sous-refroidissement et nucléation .....	43
1.2 Croissance cristalline .....	45

2. Méthodes de caractérisation de la cristallisation et paramètres d'influence de la cristallisation pendant la congélation.....	47
2.1 Méthodes invasives.....	47
2.2 Méthodes non-invasives .....	49
2.3 Facteurs influençant la cristallisation dans les produits alimentaires.....	51
3. Modélisation de la cristallisation.....	58
3.1 Vitesse de nucléation .....	58
3.2 Vitesse de croissance cristalline.....	58
3.3 Tailles des cristaux.....	59
4. Conclusion .....	63
<b>Chapitre 2 : Etude expérimentale et modélisation de la déshydratation d'aliments pendant la congélation .....</b>	<b>65</b>
Partie 1 : Etude expérimentale de la déshydratation d'un aliment modèle (gel de méthyl-cellulose) pendant la congélation.....	65
1. Introduction et objectifs de l'étude.....	65
2. Principaux résultats .....	65
3. Perspectives.....	66
4. Article soumis à International Journal of Refrigeration :	
<i>Measurement of food dehydration during freezing in mechanical and cryogenic freezing conditions</i> .....	66
Partie 2 : Développement d'un modèle de prédiction de la déshydratation d'aliments non poreux pendant la congélation-Application au gel de méthyl-cellulose.....	87
1. Introduction et objectifs de l'étude.....	87
2. Principaux résultats .....	87
3. Perspectives.....	88
4. Article soumis à Journal of Food Engineering :	
<i>Experimental and numerical characterization of food dehydration during freezing</i> .....	88
<b>Chapitre 3 : Etude expérimentale et modélisation de la cristallisation de l'eau contenue dans les aliments .....</b>	<b>115</b>
Partie 1 : Etude expérimentale de la cristallisation de l'eau dans de la viande hachée de bœuf (5 % de matière grasse) .....	115
1. Introduction et objectifs de l'étude.....	115
2. Principaux résultats .....	115

3. Perspectives.....	115
4. Article soumis à Journal of Food Engineering : <i>Investigating the effect of freezing operating conditions on microstructure of frozen minced beef using an innovative X-ray micro-tomography method</i> .....	116
5. Résultats d'observation au cryo-microscope électronique à balayage de la cristallisation dans de la viande hachée de bœuf congelée selon deux conditions opératoires.....	135
5.1 Introduction.....	135
5.2 Matériel et méthodes .....	135
5.3 Résultats et discussions.....	138
5.4 Conclusion .....	140
Partie 2 : Modèle de prédiction de la cristallisation dans une solution.....	141
1. Introduction et objectifs de l'étude.....	141
2. Principaux résultats .....	141
3. Perspectives.....	142
4. Communication à 25 <sup>th</sup> IIR International Congress of Refrigeration : <i>Modelling freezing of food products at ice crystal scale</i> .....	142
<b>Conclusion générale et perspectives.....</b>	<b>155</b>
<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>161</b>





# Introduction



## Introduction

### Contexte de la thèse

La conservation des produits alimentaires a toujours été une préoccupation majeure. Elle consiste à limiter le développement d'organismes pathogènes comme les micro-organismes et à limiter les réactions de dégradation biologiques et/ou d'altération. De nombreuses techniques existent pour pallier ces phénomènes :

- L'ajout d'un agent conservateur tel que le sel, le sucre, l'huile, l'alcool
- Le séchage
- L'usage de la chaleur : stérilisation, pasteurisation
- L'usage du froid : réfrigération, congélation

La congélation est un procédé très utilisé dans l'industrie agroalimentaire (20 % de la production agroalimentaire en Europe). Elle consiste à réduire la température d'un produit en dessous de sa température de congélation de manière à solidifier une partie de l'eau. La congélation augmente la durée de conservation grâce à deux effets combinés :

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

Si on s'intéresse plus particulièrement au cas des produits alimentaires solides, les techniques de congélation les plus couramment utilisées sont les congélateurs à air froid, soit sous la forme d'armoires de congélation (ou surgélation) pour un fonctionnement en discontinu, soit via des tunnels de congélation (ou surgélation) pour un fonctionnement en continu. Pour refroidir l'air en contact avec le produit alimentaire, il existe deux catégories de technologies :

- Le procédé mécanique : l'air est refroidi via un échangeur contenant un fluide frigorigène se vaporisant et circulant dans un circuit fermé. La température de l'air froid peut atteindre -20 à -50°C, l'air est statique ou peut circuler avec une certaine vitesse de manière à favoriser les échanges thermiques. Dans ce cas, les vitesses de congélation sont lentes à modérées.
- Le procédé cryogénique : il utilise la vaporisation d'un fluide cryogénique comme l'azote ou le dioxyde de carbone directement dans l'atmosphère de l'armoire ou du tunnel de surgélation. La température, dans l'enceinte de congélation, peut atteindre -195,8°C avec de l'azote liquide et -78,5°C avec le dioxyde de carbone ce qui assure des vitesses de surgélation rapides à ultrarapides.

Quelle que soit la technique utilisée, un transfert d'énergie a lieu de la surface du produit vers le milieu extérieur engendrant une diminution de la température de surface. Ainsi, un gradient de température apparaît dans le produit entre sa surface refroidie et son cœur plus chaud donnant lieu à un transfert d'énergie interne du centre thermique vers la surface. Le cœur du produit est alors refroidi à son tour. Lors de son refroidissement, la température du produit passe en-dessous de sa température de début de congélation ce qui entraîne la cristallisation de l'eau liquide en glace. Tant que le produit est soumis à l'écoulement de gaz froid, il continue de congeler jusqu'à l'obtention du maximum de glace pouvant être formé. Cette glace est ensuite sous refroidie jusqu'à la température finale souhaitée (le plus couramment  $-18^{\circ}\text{C}$  à cœur).

L'atmosphère froide utilisée dans le procédé peut contenir de l'eau sous forme de vapeur. Néanmoins, la concentration en vapeur y est inférieure à la concentration en vapeur d'eau en équilibre avec la surface du produit alimentaire. Un transfert d'eau a donc lieu entre le produit et le milieu extérieur. En libérant de l'eau à partir de sa surface, un gradient de concentration apparaît au sein de l'aliment engendrant un transfert diffusif d'eau à l'intérieur du produit des concentrations les plus élevées en eau vers les plus faibles (du cœur du produit vers sa surface). Ainsi, pendant sa congélation, un produit alimentaire non emballé ou dont l'emballage n'est pas adhérent à sa surface se déshydrate. Cette déshydratation représente une perte de masse très variable selon le produit (épaisseur, température initiale, caractéristiques thermo-physiques) et les caractéristiques du procédé de congélation (température, vitesse d'écoulement, hygrométrie). Cette déshydratation est problématique pour l'industrie agro-alimentaire au niveau qualitatif mais aussi au niveau financier car la perte de masse influe directement sur la masse de produit qui pourra être vendue.

Outre la déshydratation, la cristallisation de l'eau en glace est un paramètre clé de la congélation pouvant avoir un impact non négligeable sur la qualité des produits. En effet, la cristallisation se divise en deux mécanismes : la nucléation suivie de la croissance des cristaux. Le procédé de congélation utilisé et notamment sa vitesse influence ces deux mécanismes et détermine les caractéristiques des cristaux : nombre, distribution de tailles, morphologie et localisation. Dans le cas de produits alimentaires et biologiques, les caractéristiques des cristaux de glace ont un impact direct sur leur microstructure. La cristallisation peut provoquer des dommages irréversibles sur les cellules et les tissus provoquant des modifications chimiques et physiques (texture, turgescence) qui peuvent dégrader les propriétés organoleptiques et nutritionnelles des produits une fois décongelés.

### *Problématique et objectifs*

L'usage de la congélation dans l'industrie agro-alimentaire implique de comprendre les phénomènes en jeu et de savoir les prédire que ce soit au niveau macroscopique pour les transferts d'énergie et d'eau ou au niveau microscopique pour la cristallisation. Cela permet de sélectionner les conditions optimales de congélation d'un produit dans l'objectif de limiter

sa perte de masse et les dommages dus à la cristallisation (modifications de structure) afin de garantir sa qualité à la décongélation.

L'objectif principal de ce travail de thèse est d'étudier, à différentes échelles, les transferts de chaleur et de matière à l'origine des phénomènes cruciaux ayant lieu pendant la congélation : la déshydratation et la cristallisation. Cette étude concerne les aliments solides non poreux. Pour chaque niveau d'échelle, l'étude s'articule, d'une part, autour d'un travail expérimental afin de développer des méthodes de mesures fiables, précises et engendrant le moins d'artéfacts possibles. D'autre part, parallèlement au travail expérimental, des modèles de prédiction sont développés. Le travail a été réalisé en collaboration avec Air Liquide (Campus Innovation Paris, PIC) et IRSTEA (Génie des Procédés Frigorifiques, GPAN) afin d'associer des compétences techniques et scientifiques. Ce sujet de thèse a nécessité une approche pluridisciplinaire : génie des procédés, méthodes de caractérisation de microstructure, analyses d'images et modélisation.

### *Démarche et travail effectué*

Au niveau macroscopique, en ce qui concerne l'étude de la déshydratation, un dispositif pilote visant à mesurer la perte de masse au cours de la congélation d'un produit alimentaire selon sa vitesse de congélation a été développé. Pour cette conception, des plans précis d'une armoire de surgélation ainsi que son cahier des charges ont été établis. La finalité principale de cet appareil est de fonctionner à la fois dans les domaines de la congélation mécanique et cryogénique et d'imposer des conditions opératoires stables et répétables. Le développement de cette enceinte de surgélation a nécessité une phase de réglages, d'adaptation et de caractérisation de l'écoulement afin qu'il soit le plus homogène possible. Parallèlement, un modèle visant à prédire la déshydratation des produits alimentaires solides non poreux pendant la congélation a été développé sur MatLab® ainsi qu'une interface (sous forme de fichier exécutable MatLab®) afin de pouvoir l'utiliser plus simplement. Ce modèle de prédiction est basé sur une approche des transferts de chaleur et d'eau dans un produit considéré comme un milieu continu.

Une fois le dispositif pilote et le modèle prêts, les expérimentations proprement dites ont pu commencer. En premier lieu, elles ont été effectuées sur un matériau modèle, le gel de méthyl-cellulose (Tylose®). L'avantage de ce produit est d'avoir une composition homogène et constante entre les essais, ce qui a permis d'évaluer la répétabilité de nos mesures de déshydratation. De plus, les caractéristiques thermiques de la méthyl-cellulose sont proches de celles des aliments, notamment les produits carnés. A la suite de ces manipulations, des expérimentations ont été réalisées sur de la viande hachée de bœuf à 5 % de matière grasse pour différentes conditions opératoires (domaine mécanique et cryogénique) et pour des conditions initiales du produit variables (température, état de surface). Les résultats expérimentaux ont été confrontés à ceux prédits par le modèle pour les mêmes paramètres opératoires.

Dans un deuxième temps, au niveau microscopique, le travail s'est axé sur l'étude de la cristallisation dans la viande hachée de bœuf à 5 % de matière grasse. Pour ce faire, un protocole de caractérisation a été mis en place à partir d'une méthode innovante de caractérisation 3D de la cristallisation par micro-tomographie à rayon X appliquée directement sur des échantillons congelés. Cela a nécessité de se former sur cette technologie et au traitement d'images. D'autres techniques telles que la microscopie optique en fluorescence et la microscopie électronique à balayage ont été utilisées afin de comparer les résultats obtenus. Parallèlement à cette étude expérimentale, un second modèle de prédiction a été développé. Il vise à simuler la cristallisation dans une solution (eau et solutés) à l'échelle du cristal afin de prédire les caractéristiques de cristaux en fonction de la vitesse de congélation et de la concentration en solutés. Ce modèle a été élaboré en collaboration avec l'UMR Ingénierie Procédés Aliments AgroParisTech/Inra.

Articulation du manuscrit

Ce manuscrit est construit en trois chapitres (Figure 1). Le premier chapitre est une étude bibliographique présentant les transferts thermiques et d'eau ayant lieu pendant la congélation de produits alimentaires. La cristallisation et les dommages qu'elle peut causer sur la microstructure des aliments sont également abordés. Le deuxième chapitre concerne le niveau d'étude macroscopique, il porte notamment sur la déshydratation lors de la congélation. Le troisième chapitre est focalisé sur l'étude microscopique de la cristallisation. Ces deux chapitres sont chacun sous la forme de deux articles, l'un pour l'étude expérimentale et l'autre pour la modélisation. Avant chaque article, nous rappelons brièvement en français, les objectifs, les principaux résultats et les perspectives.

Ainsi, le deuxième chapitre est articulé autour des articles suivants :

- |                    |  |
|--------------------|--|
| <b>Titre</b>       | Measurement of food dehydration during freezing in mechanical and cryogenic freezing conditions  |
| <b>Auteurs</b>     | Violette MULOT, Hayat BENKHELIFA, Didier PATHIER, Fatou-Toutie NDOYE, Denis FLICK  |
| <b>Description</b> | Cet article présente le dispositif expérimental développé pour la mesure de la perte de masse et sa validation en terme d'homogénéité des conditions opératoires. Des résultats expérimentaux de durée de congélation et de perte de masse sont exposés pour de la Tylose® dans différentes configurations (température initiale, état de surface et "porosité") et pour des conditions opératoires du domaine mécanique et cryogénique. |
- |                    |  |
|--------------------|--|
| <b>Titre</b>       | Experimental and numerical characterization of food dehydration during freezing  |
| <b>Auteurs</b>     | Violette MULOT, Hayat BENKHELIFA, Didier PATHIER, Fatou-Toutie NDOYE, Denis FLICK  |
| <b>Description</b> | Cet article présente un modèle de prédiction de la durée de congélation, de la perte de masse et de l'épaisseur de la couche |

---

déshydratée. Des simulations ont été effectuées avec des paramètres correspondant aux conditions expérimentales des essais sur la Tylose® afin de comparer les résultats prédits et expérimentaux en terme de durée de congélation et de perte de masse.

---

La méthodologie (expérimentations et modélisation) a été appliquée pour de la viande hachée de bœuf à 5 % de matière grasse. Ces résultats sont confidentiels et n'ont pas fait l'objet d'une publication.

Le troisième chapitre réunit deux articles au sujet de la cristallisation :

- **Titre** Investigating the effect of freezing operating conditions on microstructure of frozen minced beef using an innovative X-ray micro-tomography method  
**Auteurs** Violette MULOT, Fatou-Toutie NDOYE, Hayat BENKHELIFA, Didier PATHIER, Denis FLICK  
**Description** Cet article décrit la méthodologie utilisée pour imager et obtenir des informations qualitatives et quantitatives sur la cristallisation de l'eau dans de la viande hachée de bœuf (5 % de matière grasse). Les résultats obtenus avec différentes techniques sont présentés et discutés pour différentes vitesses de congélation.
- **Titre** Modelling freezing of food products at ice crystal scale  
**Auteurs** Violette MULOT, Christophe DOURSAT, Hayat BENKHELIFA, Fatou-Toutie NDOYE, Didier PATHIER, Denis FLICK  
**Description** Ce dernier article présente la structure d'un modèle développé afin de prédire les caractéristiques de la cristallisation dans une solution (eau et solutés). Des simulations montrent l'influence de la vitesse de congélation sur le nombre, la distribution de tailles et la forme des cristaux.

Enfin, nous terminerons le manuscrit par une conclusion générale sur le travail réalisé, l'avancée de l'étude par rapport aux objectifs initiaux et nous proposerons des perspectives.

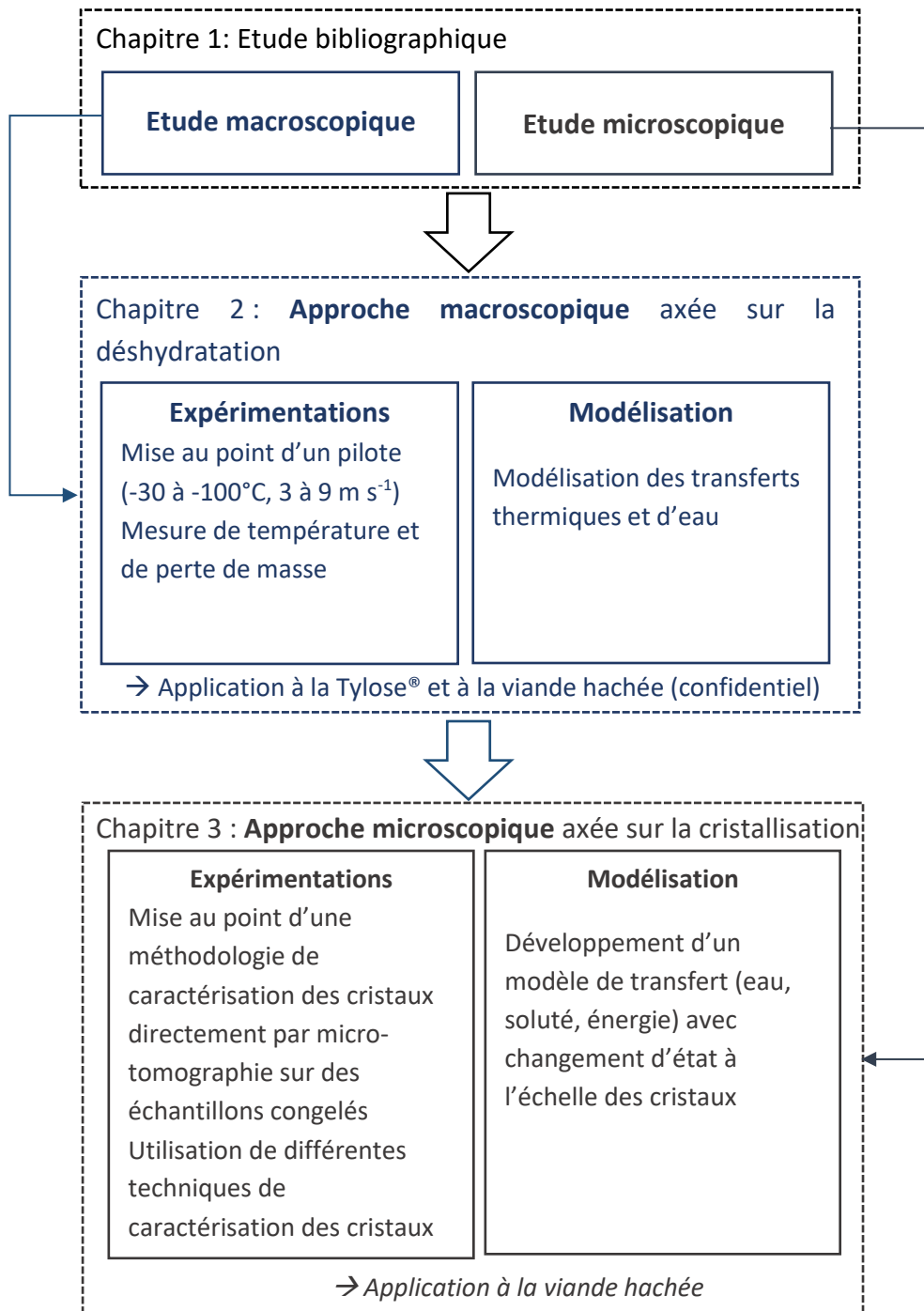


Figure 1 : Articulation de la thèse



# **Chapitre 1 : Etude bibliographique**



## Chapitre 1 : Etude bibliographique

Après une première partie décrivant les technologies de congélation utilisée dans l'industrie agro-alimentaire, cette étude bibliographique se construit en deux parties principales afin de présenter l'état de l'art actuel sur les principaux objectifs de la thèse : l'étude des transferts d'énergie et d'eau pendant la congélation d'aliments non poreux et l'étude de la cristallisation.

### Partie 1 : Technologies de congélation dans l'industrie agro-alimentaire

Dans l'industrie agro-alimentaire, deux sources frigorifiques sont utilisées pour la congélation : mécanique ou cryogénique, autour desquelles de nombreuses technologies ont été développées. Nous présenterons, dans cette partie, ces principaux procédés de congélation, leur principe de fonctionnement et leurs spécificités.

#### 1. Vitesse de congélation et performance des procédés de congélation

Plusieurs définitions de la vitesse de congélation existent, nous retiendrons, pour notre étude, celle proposée par (IIR, 2006) qui correspond à l'écart entre la température initiale et la température finale divisé par le temps nécessaire pour cette variation de température.

La vitesse de congélation dépend des propriétés du produit et des conditions de refroidissement. Chaque technologie de congélation est caractérisée par une température et un coefficient de transfert thermique convectif ( $h$ ). La température de l'enceinte de congélation impacte directement la durée de congélation. Le coefficient de transfert thermique convectif, lui, aura une influence si et seulement si le transfert thermique interne dans le produit n'est pas limitant, c'est-à-dire, si le nombre de Biot ( $Bi=hL/k$ ) est inférieur à 50 (Bimbenet et al., 2002).

Nous présenterons dans les paragraphes qui suivent, les principales technologies de congélation utilisées dans l'industrie agro-alimentaire. Le Tableau 1 récapitule les valeurs des coefficients de transferts convectif pour chacun de ces procédés (Erickson and Hung, 1997).

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

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

## 2. Congélation mécanique

La congélation mécanique met en œuvre une machine frigorifique à compression de vapeur (évaporateur-condenseur -compresseur -détendeur) dans lequel circule un fluide frigorigène en boucle fermé. La vaporisation de ce fluide frigorigène au niveau de l'évaporateur permet de retirer l'équivalent de la chaleur latente de vaporisation de l'enceinte du congélateur et ainsi d'y abaisser la température (ou d'abaisser la température d'un fluide intermédiaire). Mais, la plupart des fluides frigorigènes sont des chlorofluorocarbures (CFC) ou des hydrochlorofluorocarbures (HCFC) dont les émissions sont nocives pour l'environnement et participent à la destruction de la couche d'ozone et au réchauffement climatique.

Trois principaux types de procédés sont basés sur des cycles mécaniques : la congélation par air, la congélation par immersion dans des solutions à bas point de congélation et la congélation par contact direct sur une plaque pré-refroidie.

### 2.1 Congélation par air

Les congélateurs à air statique sont peu utilisés car les vitesses de congélation y sont très lentes. Cependant, des congélateurs à air pulsé (batch), des tunnels de congélation linéaires (Figure 2a) ou spiralés (en continu) sont largement utilisés dans l'industrie et permettent de réduire les durées de congélation. La température de l'air est de  $-20^{\circ}C$  à  $-45^{\circ}C$  environ et la ventilation garantit des vitesses d'écoulement de l'air entre 0,5 à plus de  $5 m s^{-1}$  (Erickson and Hung, 1997).

Dans l'objectif d'augmenter le coefficient de transfert thermique convectif, des congélateurs à lit fluidisé sont utilisés (Figure 2b). L'air froid circule alors de bas en haut à travers les bandes transporteuse perforées sur lesquelles reposent les produits. Ces derniers sont ainsi soulevés et agités par le mouvement d'air. Ce procédé est particulièrement adapté pour des produits

de faibles tailles comme les petits pois et garantit notamment l'IQF (Individual Quick Freezing), évitant que les produits soient collés entre eux en sortie de congélateur.

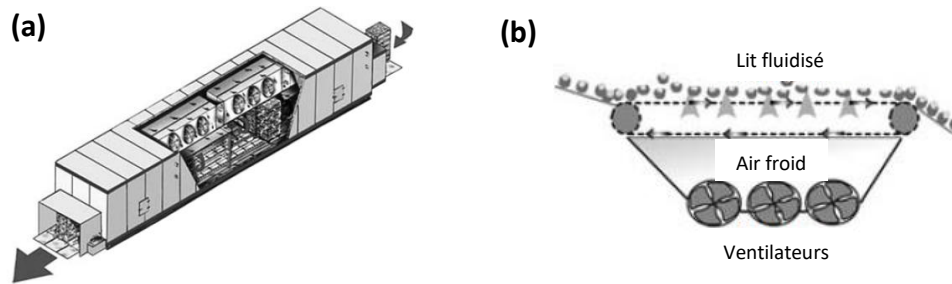


Figure 2 : Procédés de congélation par air (froid mécanique). (a) Tunnel de congélation linéaire, (b) Lit fluidisé (Evans, 2008).

Pour ce procédé, les produits sont immergés ou aspergés par une solution à basse température (par exemple, une solution de chlorure de sodium à 23 %, présentant un point de congélation à  $-21^{\circ}\text{C}$  ou une solution à base de propylène glycérol) (Evans, 2008). La solution a été préalablement refroidie de manière indirecte par un fluide frigorigène circulant dans une machine frigorifique.

Ce procédé est souvent utilisé pour de petits produits afin d'éviter une perte en eau excessive comme pour les crevettes ou pour congeler rapidement et superficiellement un produit avant de l'introduire dans un congélateur mécanique toujours afin de limiter sa déshydratation. Comparé à la congélation par air, ce procédé présente de bien meilleurs coefficients de transfert convectifs (Tableau 1), cependant, la saumure peut altérer les produits par des phénomènes de transferts de matière s'ils ne sont pas emballés. Elle convient préférentiellement à des produits emballés.

### 2.3 Congélation par contact direct

Le produit à congeler est en contact avec une surface maintenue à basse température (circulation d'un fluide réfrigérant). Pour ce faire, il existe des congélateurs à plaque (batch) (Figure 3), des congélateurs à tambours (continu) ou encore des échangeurs à surface raclée (continu) (Hui et al., 2004). Dans le cas des congélateurs à plaques, le produit est comprimé entre deux plaques de métal réfrigérées. Cela permet la congélation d'aliments relativement épais présentant des géométries régulières et planes (poisson ou purée de légume).

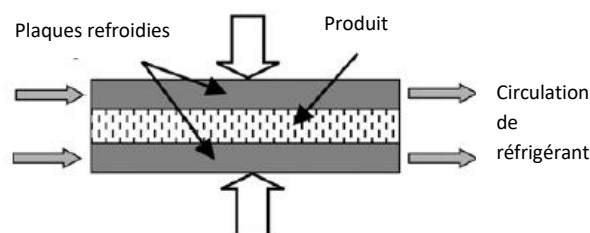


Figure 3 : Congélateur à plaques (Hui et al., 2004)

### **3. Congélation cryogénique**

Le principe des procédés cryogéniques repose sur l'utilisation de liquides cryogéniques (azote principalement et CO<sub>2</sub>) comme réfrigérants. Les fluides sont injectés directement dans les congélateurs et se vaporisent dans l'atmosphère et/ou au contact du produit. Nous retrouvons les mêmes principes de technologies que pour la congélation mécanique : armoire de surgélation, tunnel de surgélation, immersion dans l'azote liquide. Les procédés peuvent être en continu ou en batch. Les procédés cryogéniques permettent d'atteindre des vitesses de congélation élevées et sont applicables à tout type de produit. La température, dans l'enceinte de congélation, peut atteindre -195,8°C avec de l'azote liquide et -78,5°C avec le dioxyde de carbone. En plus d'une congélation rapide, ces procédés pressentent l'avantage d'augmenter les débits de production et de limiter l'encombrement au sol. En revanche, les coûts de fonctionnement sont plus élevés que pour le froid mécanique.

### **4. Procédés mixtes et nouveaux procédés**

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

Les nouvelles technologies liées au procédé mécanique ou cryogénique visent, d'une part, à améliorer le coefficient de transfert convectif de manière à augmenter les vitesses de congélations (hydrofluidisation). D'autre part, des nouveaux procédés sont développés dans l'objectif de contrôler la cristallisation : la nucléation mais aussi la croissance cristalline ou le type de cristaux formés (congélation haute pression, congélation assisté par ultra-sons, par micro-ondes ou par champs magnétique) (Sadot et al., 2017; Xanthakis et al., 2014). Enfin, le troisième type d'innovation en lien avec la congélation concerne la modification des propriétés des aliments (utilisation de cryoprotéines, traitement par champs électriques pulsés) (Parniakov, 2017).

## Partie 2 : Etude macroscopique de la congélation

Cette partie porte sur l'étude des transferts thermiques et d'eau qui ont lieu pendant la congélation d'un produit alimentaire. Ces transferts sont étudiés au niveau macroscopique, ils sont essentiels pour comprendre le phénomène de déshydratation des aliments pendant leur congélation.

Nous présenterons d'abord les propriétés d'état concernant l'eau, qu'elle soit pure ou au sein des produits alimentaires. Elles interviennent dans le procédé de congélation en raison du passage de l'eau de l'état liquide à l'état solide mais aussi de l'évaporation de l'eau et de la sublimation de la glace. Dans un deuxième temps, nous aborderons les mécanismes de transferts d'énergie et de matière qui ont lieu au sein d'un aliment et avec son milieu environnant pendant la congélation, ainsi que les modèles de prédictions associés. Enfin, nous montrerons les paramètres influençant ces transferts à travers des études expérimentales et numériques.

### 1. L'eau et ses propriétés d'état

#### 1.1 Changements d'état de l'eau pure

L'eau existe selon les conditions de pression et température sous 3 états : vapeur, liquide, solide. Les couples pression-température d'équilibre entre ces états sont définis sur le diagramme d'état (Figure 4).

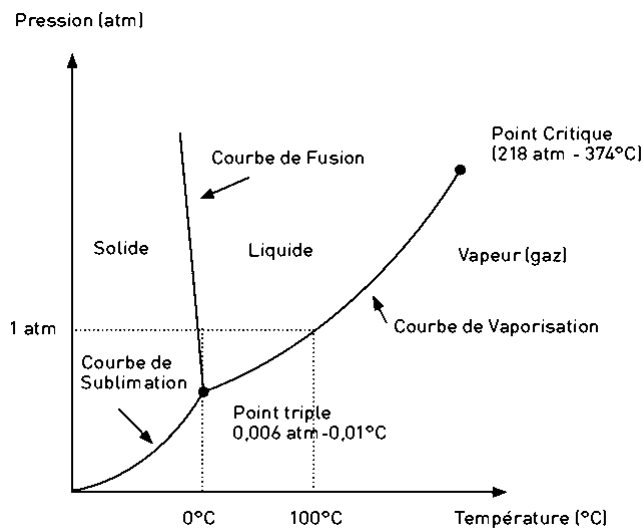


Figure 4 : Diagramme d'état de l'eau pure

Les équilibres de phase d'un corps pur sont régis par l'équation de Clausius-Clapeyron. En supposant le gaz de la phase vapeur comme un gaz parfait et l'enthalpie de changement d'état indépendante de la température ( $\Delta H_{12}$ ), la forme intégrée de l'équation de Clausius-Clapeyron donne la relation d'équilibre (Equation (1)) entre deux états 1 et 2.

$$\ln \left( \frac{P_{\text{sat}}(T_1)}{P_{\text{sat}}(T_2)} \right) = \frac{-\Delta H_{12}}{R} \left( \frac{1}{(T_2 + 273,15)} - \frac{1}{(T_1 + 273,15)} \right) \quad (1)$$

$R$  est la constante des gaz parfait ( $8,314 \text{ J k}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ).  $T_1$  et  $T_2$  sont respectivement les températures d'équilibre du corps pur à l'état 1 et 2 ( $^{\circ}\text{C}$ ).  $P_{sat(T1)}$  et  $P_{sat(T2)}$  sont les pressions d'équilibre correspondantes (Pa).

Cette relation permet, entre autres, de déterminer la pression de saturation de l'eau à une température donnée par rapport à un état de référence (par exemple le point triple). D'autres relations empiriques donnent directement la valeur de la pression de saturation en fonction de la température comme la loi d'Antoine et la loi de Rankine.

La chaleur latente ou enthalpie de changement d'état est par définition la variation d'enthalpie qui accompagne le passage d'un état à l'autre d'un corps pur. La Figure 5 présente les chaleurs latentes de changement d'état de l'eau pure à pression atmosphérique.

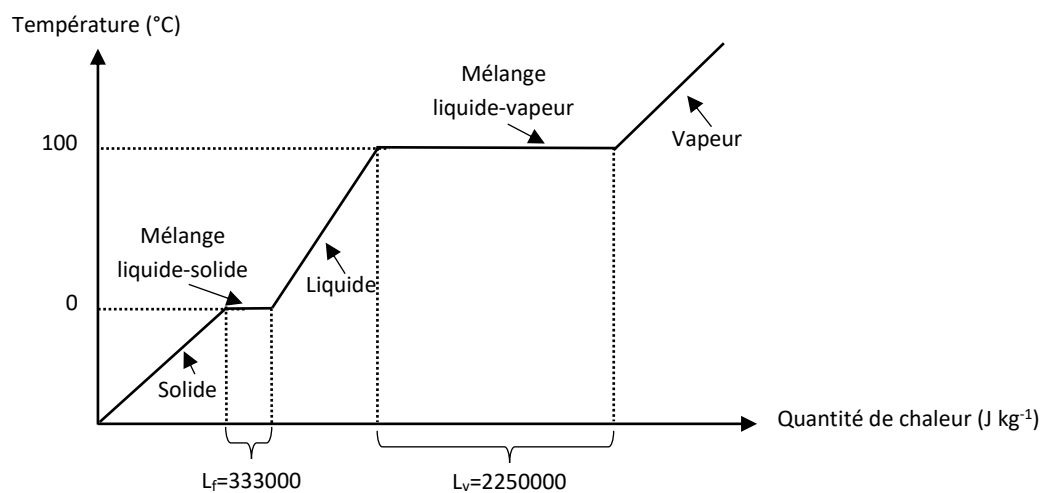


Figure 5 : Chaleurs latentes de changement d'état de l'eau à pression atmosphérique

La congélation est le procédé permettant de faire passer l'eau de l'état liquide à solide. Il consiste à abaisser la température du système, le plus souvent à pression constante, de manière à diminuer son énergie. Tout d'abord, la température de l'eau liquide descend de sa température initiale (positive) à une température inférieure à  $0^{\circ}\text{C}$ , on parle de surfusion. Ce sous-refroidissement est à l'origine d'un état thermodynamique instable. Le système instable évolue vers la température d'équilibre ( $0^{\circ}\text{C}$  à pression atmosphérique) grâce à l'apparition des cristaux. En effet, pendant la solidification de l'eau, un équilibre thermodynamique existe entre la phase liquide et la phase solide, la température reste constante pendant toute la durée du changement de phase et l'énergie de solidification est libérée ( $-L_f$  sur la Figure 5). Une fois toute la glace formée, le système est sous-refroidi jusqu'à la température finale désirée.

### 1.2 Solidification de l'eau dans les produits alimentaires

Les produits alimentaires sont constitués des éléments suivants : eau, protéines, carbohydrates (sucre, amidon), fibres, matière grasse et cendres (Calcium, fer, magnésium, phosphore, potassium, sodium, zinc, cuivre, manganèse). Des données sur la composition des



produits alimentaires sont disponibles dans USDA National Nutrient Database for Standard Reference, 2006.

Dans la plupart des aliments, l'eau est le constituant majoritaire. Le procédé de congélation a ainsi un impact important sur la préservation des aliments grâce à deux rôles principaux. Tout d'abord, la baisse en température des produits ralentit la vitesse des réactions biochimiques ce qui allonge leur durée de conservation. Puis, la cristallisation de l'eau décroît la présence d'eau libre sous forme liquide et donc d'eau disponible pour le développement des micro-organismes.

### 1.2.1 Activité de l'eau

L'activité de l'eau ( $a_w$ ) traduit le degré de liaison de l'eau avec la matrice du produit alimentaire, elle quantifie la disponibilité de l'eau. Sa valeur est comprise entre 0 et 1 : plus elle est proche de 1, plus l'eau est « libre » et disponible. Cette disponibilité en eau favorise le développement des micro-organismes et donc l'instabilité des produits alimentaires mais aussi sa déshydratation. Elle s'exprime par le rapport de la pression de vapeur d'eau ( $P'_{vap}$ ) en équilibre avec la surface de l'aliment sur la pression de vapeur saturante à la même température ( $P_{sat(T)}$ ) (Equation (2)).

$$a_w = \frac{P'_{vap}}{P_{sat(T)}} \quad (2)$$

L'activité de l'eau est déterminée expérimentalement pour un produit et une température donnés grâce aux isothermes de sorptions (adsorption ou désorption). La Figure 6 illustre ces courbes qui sont établies à température constante, en hydratant (adsorption) ou déshydratant (désorption) un produit (initialement sec dans le cas de l'adsorption et humide saturé en eau dans le cas de la désorption). La teneur en eau dans le produit  $X_w$  (kg d'eau/kg total de produit), mesurée par la masse du produit par rapport à celle du produit sec est représentée en fonction de l'activité de l'eau.

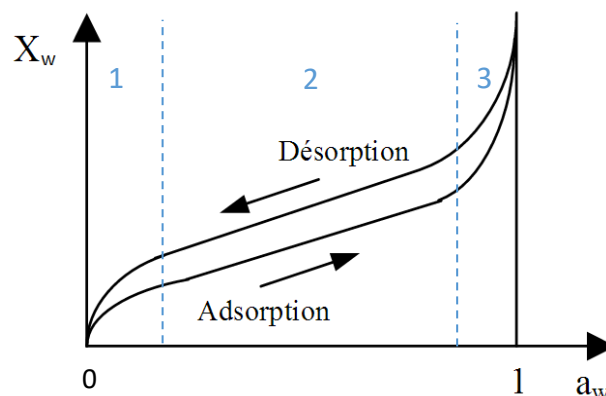


Figure 6 : Allure type des isothermes d'adsorption et désorption

Sur la Figure 6 , trois zones sont repérables sur ces isothermes de sorption :

- **Zone 1** : Lorsqu'on commence à humidifier un produit initialement sec, une monocouche moléculaire d'eau se constitue à la surface du produit et de ses pores.

L'eau est fortement liée à la matière. Lorsque la surface est saturée, on passe dans la zone 2.

- **Zone 2** : Les molécules d'eau sont adsorbées sur la monocouche initiale. L'isotherme est quasi-linéaire dans cette zone.
- **Zone 3** : L'eau adsorbée l'est en multicouche à la surface du produit et de ses pores, elle n'est pas fortement liée à la matrice.

De nombreux modèles empiriques ont été développés pour décrire ces isothermes de sorption. En 1938, Brunauer, Emmett, et Teller ont élaboré la modèle BET (Rao et al., 2014) décrit par l'Equation (3).

$$\frac{a_w}{(1-a_w)X_w} = \frac{1}{X_m C} + \frac{a_w(C-1)}{X_m C} \quad (3)$$

$C$  est une constante empirique et  $X_m$  est la teneur en eau lorsqu'une monocouche moléculaire est adsorbée sur le produit (passage de la zone 1 à 2 sur la Figure 6).

Le modèle GAB (Guggenheim, Anderson et De Boer) est issu du modèle BET et décrit la plupart des isothermes de sorption (Equation (4)).

$$\frac{a_w}{X_w} = a a_w^2 + b a_w + c \quad (4)$$

$$a = \frac{k}{X_m} \left( \frac{1}{C} - 1 \right), b = \frac{1}{X_m} \left( 1 - \frac{2}{C} \right) \text{ et } c = \frac{1}{X_m C k}$$

$C$ ,  $C'$  et  $k$  sont des constantes déterminées expérimentalement liées à la chaleur de sorption, la chaleur latente de condensation de l'eau et la température du produit.

Les modèles décrits ci-dessus (BET et GAB) décrivent les isothermes de sorption à une température donnée. Très peu de modèles décrivent l'influence de la température sur ces isothermes et par conséquent, prédisent l'activité de l'eau en fonction non seulement de la teneur en eau mais aussi de la température. L'expression d'adsorption développée par Halsey (1948) a été modifiée par Iglesias and Chirife (1976) afin de prendre en compte l'influence de la température et est décrite par l'Equation (5).

$$a_w = \exp(-\exp(bT+c)Y_w^{-r}) \quad (5)$$

$Y_w$  est la teneur en eau en gramme d'eau pour 100 grammes de matière sèche.  $r$  est indépendant de la température et est déterminé empiriquement grâce aux isothermes de sorption à une température intermédiaire.  $T$  est la température (°C), les paramètres  $b$  et  $c$  sont constants pour un produit donné et indépendants de la température.

Pour les températures en dessous du point de congélation commençante, l'eau en phase liquide (matrice non congelée et cryo-concentrée) est en équilibre avec la glace formée. Ainsi, l'activité de l'eau dans la phase liquide est égale à celle dans la phase solide (Fennema, 1981; Storey and Stainsby, 1970) à une température donnée. Elle est alors définie comme le ratio de la pression de saturation de la glace ( $P_{sat,i}$ ) sur celle de l'eau ( $P_{sat,w}$ ) (Equation (6)) et est indépendante de la composition.

$$a_w = \frac{P_{sat,i}(T)}{P_{sat,w}(T)} \quad (6)$$

### 1.2.2 Température de début de congélation

La température de congélation commençante  $T_{if}$  (initial freezing) est la température pour laquelle le premier cristal de glace est formé en équilibre avec la phase liquide. L'eau liquide contenue dans les aliments n'est pas pure, de nombreux constituants y sont dissouts complexifiant la cristallisation : l'énergie libérée par le système pour amorcer la cristallisation est supérieure à celle de l'eau pure. Pour cette raison, la température de début de congélation à pression atmosphérique de l'eau contenue dans les produits alimentaires est inférieure à celle de l'eau pure, il s'agit de l'abaissement cryoscopique. Elle est comprise entre 0 et -4°C dans la plus grande majorité des cas.

Deux méthodes permettent de déterminer la température de congélation commençante pour un produit alimentaire (Rahman, 2009) :

- **Méthode théorique** : Connaissant l'activité de l'eau  $a_w$ ,  $T_{if}$  est déterminé par l'Equation (7) (van der Sman and Boer, 2005), obtenue à partir de l'Equation (6) exprimée à la température de congélation commençante ( $T_{if}$ ) et des pressions de saturation de la glace ( $P_{sat,i}$ ) et de l'eau ( $P_{sat,w}$ ) définies grâce à la loi de Clausius Clapeyron (Equation (1)).

$$\ln(a_w) = \frac{M_w L_f}{R} \left( \frac{1}{273,15} - \frac{1}{T_{if} + 273,15} \right) \quad (7)$$

$L_f$  est la chaleur latente de fusion de l'eau (J kg<sup>-1</sup>) et  $M_w$ , sa masse molaire (kg mol<sup>-1</sup>). Dans le cas d'une solution idéale, la loi de Raoult (la pression totale d'équilibre d'une solution idéale est égale à la somme des pressions de vapeur saturante de ses constituants pondérées par leur fraction molaire dans la phase liquide) est applicable. L'Equation (7) est alors simplifiée de la manière suivante (Equation (8)).

$$T_{if} = T_{if0} - \frac{C m_w}{m_s M_s} \quad (8)$$

$T_{if0}$  est la température de congélation de l'eau pure.  $C$  est une constante (solution aqueuse,  $C=1,86$  K kg mol<sup>-1</sup>),  $m_w$  est la masse d'eau,  $m_s$  et  $M_s$  sont respectivement la masse et la masse molaire des solutés.

- **Méthode empirique et semi empirique** : Des équations approchées de courbes issues de mesures expérimentales pendant la congélation de produits alimentaires sont établies. Pham propose l'Equation (9) (Andreasen, 2009).

$$T_{if} = -0,141 - 4,36 \frac{X_s}{X_{w0}} - 43,5 \frac{X_a}{X_{w0}} \quad (9)$$

$X_s$  est la fraction massique de l'ensemble des constituants solides (protéines, carbohydrates, matière grasse, fibres),  $X_a$ , celle des cendres et  $X_{w0}$  la fraction massique initiale d'eau contenue dans le produit.

### 1.2.3 Fraction d'eau non congelable

Les molécules d'eau ont tendance à se fixer sur d'autres molécules (solutés, minéraux présents dans les aliments) en raison de leur forte polarisation. L'eau forme alors une fine pellicule fortement liée à la matrice de l'aliment. Cette eau n'est pas aussi mobile que l'eau libre, elle n'est pas ou quasiment pas disponible pour la cristallisation. L'eau contenue initialement dans un aliment ( $X_{w0}$ ) est donc constituée d'une certaine fraction d'eau liée ( $X_{bw}$ ) et d'eau libre ( $X_{fw}$ ) (Equation (10)).

$$X_{w0} = X_{bw} + X_{fw} \quad (10)$$

Lorsqu'un produit congèle et que sa masse totale d'eau est conservée, la fraction d'eau contenue initialement dans le produit est alors égale à la somme de la fraction d'eau libre non congelée, celle de la glace ayant été formée et celle d'eau liée.

La fraction massique de l'eau liée est généralement faible dans les produits alimentaires, autour de 10 % de la fraction massique totale de l'eau pour de la viande, par exemple. Des données empiriques existent pour certains produits alimentaires.

Des équations empiriques ont également été développées comme l'Equation (11) établie par Schwartzberg (1976) (Gulati and Datta, 2013) reliant la fraction massique d'eau liée à la fraction de solides ( $X_{sol}$ ) (protéines, carbohydrates, matière grasse, cendres et fibres) présents dans le produit alimentaire grâce au paramètre  $C$  déterminé expérimentalement.

$$X_{bw} = CX_{sol} \quad (11)$$

$C$  est compris entre 0,24 et 0,7 pour la viande ou le poisson, et entre 0,18 et 0,25 pour les légumes.

Des modèles ont également été développés en fonction de la famille d'aliments. Van der Sman et Boer (2005) ont ainsi établi, pour la viande, l'Equation (12) reliant la fraction d'eau liée à celle de protéines ( $X_p$ ) et de carbohydrates ( $X_c$ ).

$$X_{bw} = 0,299X_p + 0,10X_c \quad (12)$$

### 1.2.4 Fraction de glace

L'ensemble de l'eau congelable ne congèle pas instantanément à la température de début de congélation. La température de congélation commençante est la température à laquelle se forme les premiers cristaux de glace. Les cristaux se forment à partir d'eau pure et repoussent les solutés vers la matrice non congelée augmentant leur concentration. Ce phénomène contribue à la diminution de la température de congélation de l'eau qui n'a pas encore congelé (cryo-concentration).

Afin de déterminer la quantité d'eau cristallisée en glace pendant le processus de congélation, le système solide/liquide est souvent considéré comme idéal. La Figure 7 représente la courbe du liquidus et du solidus d'un système binaire eau/solutés. Avant congélation, deux constituants principaux sont présents : l'eau et les solutés dissouts (zone 1). Quand la température est inférieure à la température de congélation commençante, la courbe du liquidus est franchie, de l'eau pure cristallise et la concentration des solutés dans la solution augmente (zone 2) jusqu'à atteindre le point eutectique E (point du diagramme pour lequel le mélange est à sa température minimale en phase liquide). La zone 3 correspond à une solution aqueuse contenant des solutés dissouts et non dissouts car leur concentration est au-dessus de celle de saturation. Le solidus indique la température limite en dessous de laquelle aucune phase liquide n'existe.

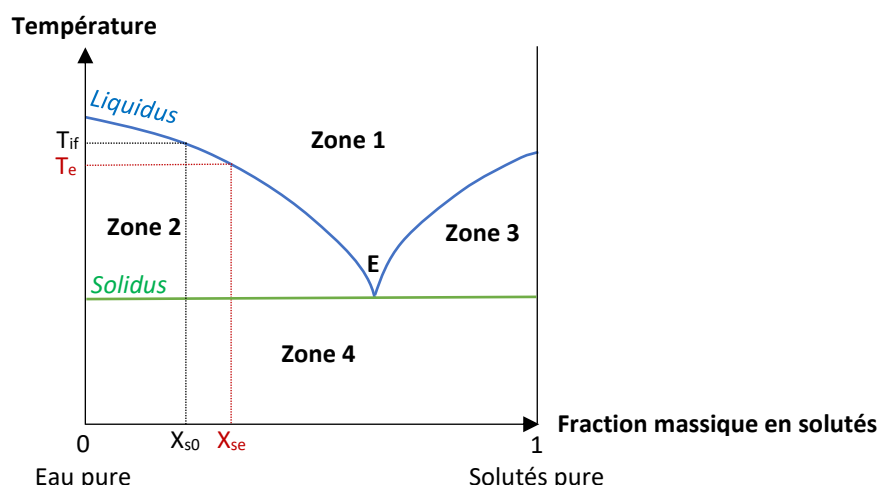


Figure 7 : Liquidus d'un système binaire eau/solutés avec formation d'un mélange eutectique

Zone 1 : Eau liquide/solutés dissouts

Zone 2 : Glace + eau liquide/solutés dissouts

Zone 3 : Solutés non dissouts + Eau liquide/solutés dissouts

Zone 4 : Glace + solutés non dissouts

Si nous considérons la solution aqueuse idéale, la loi de Raoult est applicable. Soit  $X_{s0}$ , la fraction massique initiale en soluté dans la solution aqueuse,  $X_{se}$ , la fraction massique d'équilibre de solutés dans la solution aqueuse à la température  $T$  à laquelle on souhaite connaître la fraction d'eau cristallisée  $X_i$  (Figure 7). La masse totale de soluté est conservée pendant la solidification de la glace, nous pouvons donc calculer la fraction de glace formée  $X_i$  à la température  $T$  grâce à l'Equation (13).

$$X_{s0} = (1 - X_i)X_{se} \Leftrightarrow X_i = 1 - \frac{X_{s0}}{X_{se}} \quad (13)$$

Cependant, cette méthode implique de connaître le diagramme de phase de la solution présente dans l'aliment.

L'un des modèles semi-empiriques les plus utilisés dans la littérature pour prédire la fraction massique de glace en fonction de la température est donné par l'Equation (14) (Fricke and Becker, 2001), mais cela nécessite de connaître la fraction d'eau liée  $X_{bw}$ .

$$X_i = (X_{w0} - X_{bw}) \left( 1 - \frac{T_{if}}{T} \right) \quad (14)$$

D'autres modèles entièrement empiriques ont été développés comme par exemple celui décrit par l'Equation (15) qui donne des résultats satisfaisants pour des aliments tels que la viande, le poisson, les œufs, le lait, les fruits et légumes (Gulati and Datta, 2013).

$$X_i = \frac{1,105X_{w0}}{\left( 1 + \left( \frac{0,7138}{\ln(T_{if} - T + 1)} \right) \right)} \quad (15)$$

### 1.2.5 Capacité thermique massique et masse volumique

La solidification de l'eau en glace pendant la congélation modifie les propriétés thermo-physiques des aliments notamment leur capacité thermique massique et leur masse volumique.

La capacité thermique ( $C_p$ ) varie avec la température mais surtout avec l'état physique du corps étudié. Elle est souvent considérée constante pour un état physique donné. Pour un produit alimentaire, elle peut être calculée selon sa composition et sa température (eau liquide, glace, protéines, matière grasse, carbohydrates, fibres et cendres) grâce à un modèle additif décrit par l'Equation (16) (Gulati and Datta, 2013) (hypothèse : absence d'enthalpie de mélange).

$$C_p = \sum_j X_j C_{p_j} \quad (16)$$

$C_{p_j}$  et  $X_j$  sont respectivement la capacité thermique ( $J \text{ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) et la fraction massique du constituant  $j$  dans le produit.

La détermination expérimentale de la capacité thermique est simple à mettre en œuvre grâce à la calorimétrie ou l'analyse calorimétrique différentielle (Wang and Brennan, 1993). Ainsi, de nombreuses expressions empiriques permettant d'estimer la capacité thermique massique d'aliments congelés et non congelés sont disponibles dans la littérature.

La masse volumique d'un aliment est également sensible aux variations de température ainsi qu'au changement d'état de l'eau pendant la congélation. Effectivement, l'eau sous forme de glace, occupe, à masse égale, un volume plus important que l'eau sous forme liquide. Les produits alimentaires étant majoritairement constitués d'eau, la masse volumique diminue au moment de la congélation. Comme pour la chaleur sensible, la masse volumique peut être estimée, pour un produit donné, en fonction de sa température et de sa composition (eau liquide, glace, protéines, matière grasse, carbohydrates, fibres et cendres) grâce à l'Equation (17) (Gulati and Datta, 2013) (hypothèse : absence de volume de mélange).

$$\rho = \left( \sum_j \frac{X_j}{\rho_j} \right)^{-1} \quad (17)$$

$\rho_j$  et  $X_j$  sont respectivement la masse volumique ( $\text{kg m}^{-3}$ ) et la fraction massique du constituant  $j$  dans le produit.

## 2. Mécanismes des transferts thermiques et d'eau et modélisation

### 2.1 Transfert thermique

Lors de la congélation d'un produit alimentaire, un produit dont la température est initialement positive est placé dans une enceinte où l'air a été refroidi à une température négative (entre -20 et -195°C selon le procédé utilisé). Cette différence de température entre la surface du produit et l'air environnant est la force motrice du transfert de chaleur convectif. Le produit libère de l'énergie vers le milieu extérieur au niveau de sa surface, ce qui diminue sa température de surface. Un gradient de température apparaît alors au sein même de l'aliment entre son cœur et sa surface engendrant un transfert thermique conductif. Ces transferts sont illustrés par la Figure 8. Sur celle-ci, le produit alimentaire possède un plan de symétrie et un flux d'air froid circule autour, le transfert thermique est considéré comme unidimensionnel (direction x sur la Figure 8). Le produit en cours de congélation est divisé en trois zones schématisées sur la Figure 8. Une zone partant de la surface contient de l'eau totalement congelée (hors eau liée). En dessous, nous trouvons une zone où l'eau est partiellement congelée. Enfin, au centre du produit, l'eau n'a pas encore commencé à cristalliser.

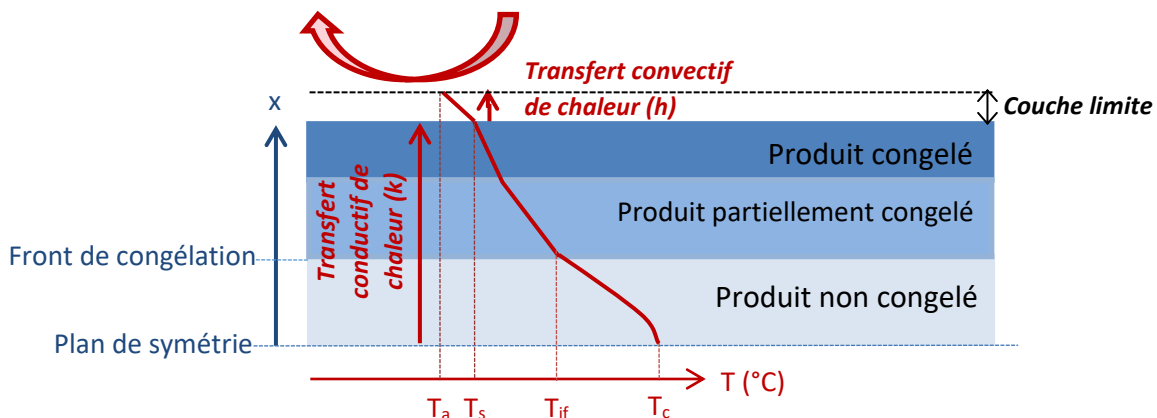


Figure 8 : Schéma du transfert de chaleur lors de la congélation d'un produit alimentaire

#### 2.1.1 Transfert thermique conductif

##### Généralités sur le transfert thermique conductif

Le transfert thermique conductif est un transfert de chaleur sans déplacement de matière engendré par un gradient de température. L'énergie est transmise de proche en proche du fait de l'agitation moléculaire. La densité du flux de chaleur conductif  $\vec{\varphi}_h$  ( $\text{W m}^{-2}$ ) est proportionnelle au gradient de température avec un coefficient de proportionnalité appelé conductivité thermique  $k$  ( $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ ) du milieu. Elle est exprimée par l'Equation (18) grâce à la loi de Fourier (Bird et al., 2002).

$$\vec{\varphi}_h = -k \vec{\nabla} T \quad (18)$$

##### Conductivité thermique

La conductivité  $k$  est propre à un milieu et dépend de la température. Lors de la congélation d'un produit alimentaire, sa conductivité thermique augmente lorsque la



température diminue car celle de l'eau est multipliée par quatre au moment du changement d'état. La conductivité thermique dépend de nombreux facteurs (Bird et al., 2002). Afin de la prédire, des modèles ont été développés faisant intervenir la composition et la température de l'aliment. Des modèles standards comme le modèle série ou parallèle sont efficaces pour prédire la conductivité d'aliments non congelés mais peu appropriés pour les aliments congelés. Cependant, le modèle intermédiaire décrit par l'Equation (19) (Fricke and Becker, 2001) permet une bonne estimation quel que soit l'état physique de l'aliment.

$$k = \prod_j k_j^{v_j} \quad (19)$$

Avec  $v_j = \frac{X_j / \rho_j}{\sum_j X_j / \rho_j}$

$v_j$  est la fraction volumique du constituant  $j$ . La conductivité thermique du constituant  $j$ ,  $k_j$  peut être calculée pour une température donnée grâce à des expressions empiriques. Cogné et al. (2003) suggèrent d'utiliser le modèle de Maxwell (Equation (20)) pour estimer les conductivités d'aliments congelés.

$$k = k_{pa} \frac{2k_{pa} + k_i - 2v_i(k_{pas} - k_i)}{2k_{pa} + k_i + v_i(k_{pa} - k_i)} \quad (20)$$

$k_{pa}$  est calculé grâce au modèle parallèle ( $k_{pa} = \sum_j v_j k_j$ ) en considérant seulement l'eau encore liquide et les constituants solides de l'aliment (matrice non congelée cryo-concentrée).  $k_i$  est la conductivité de la glace et  $v_i$  est la fraction volumique de glace. De nombreuses expressions tirées de courbes empiriques sont également disponibles comme par exemple celle proposée par Pham and Willix (1990) pour la Tylose.

### 2.1.2 Transfert thermique convectif

#### Généralités sur le transfert thermique convectif

Le transfert de chaleur convectif est provoqué par une différence de température entre deux points d'un même milieu ou de milieux différents se réalisant avec déplacement de matière. Si le mouvement du fluide n'est pas engendré par une action externe, on parle de convection naturelle sinon on parle de convection forcée (exemple : ventilation). Lors de la congélation d'un produit, un transfert convectif de chaleur a lieu dans la couche limite d'air à la surface du produit (Figure 8). Dans le cas d'un transfert convectif, la densité de flux de chaleur ( $W m^{-2}$ ) est exprimée avec l'Equation (21).

$$\phi_h = h(T_a - T_s) \quad (21)$$

$T_a$  et  $T_s$  sont respectivement la température du fluide et de la surface du solide.  $h$  est le coefficient de transfert de chaleur convectif ( $W m^{-2} K^{-1}$ ).

Coefficient de transfert de chaleur convectif

Le coefficient de transfert convectif peut être estimé expérimentalement en utilisant un objet très conducteur comme le cuivre, de même forme que le produit pour lequel on souhaite déterminer  $h$  et placé dans les mêmes conditions de fluide externe (température et vitesse). Un thermocouple placé au centre thermique du cuivre assure le suivi de l'évolution de la température au cours du temps dans l'objet. Comme la conductivité thermique du cuivre est très élevée ( $400 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  à la température ambiante), la température est supposée uniforme dans l'objet en cuivre pendant son réchauffement ou refroidissement. Nous pouvons alors écrire la relation suivante (Equation (22)).

$$\ln\left(\frac{T_a - T}{T_a - T_0}\right) = \frac{-hS}{mC_p} t \quad (22)$$

$T_0$  est la température initiale de l'objet en cuivre,  $T$  sa température à l'instant  $t$  et  $T_a$ , la température de l'air supposée constante.  $S$ ,  $m$  et  $C_p$  sont respectivement la surface d'échange, la masse et la capacité thermique de l'objet en cuivre. En traçant  $\ln\left(\frac{T_a - T}{T_a - T_0}\right)$  en fonction du temps  $t$ , le coefficient directeur de la droite permet d'estimer  $h$ .

Dans le cas de convection forcée autour d'objets (Bird et al., 2002), il existe des corrélations empiriques valides pour des objets à la géométrie simple (plaque plane, sphère, cylindre) et spécifiques aux conditions d'écoulement du fluide. Ces expressions mettent, le plus souvent, en relation le nombre de Nusselt ( $Nu = \frac{hL_c}{k_{air}}$ ), Reynolds ( $Re = \frac{v_{air} L_c \rho_{air}}{\mu_{air}}$ ) et de Prandtl ( $Pr = \frac{C_p \mu_{air}}{k_{air}}$ , pour l'air  $Pr \approx 0,7$ ).  $\mu_{air}$ ,  $\rho_{air}$ ,  $C_p$ ,  $k_{air}$  sont respectivement la viscosité dynamique ( $\text{kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ), la masse volumique ( $\text{kg m}^{-3}$ ), la capacité thermique ( $\text{J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) et la conductivité thermique ( $\text{W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) de l'air,  $L_c$  est la longueur caractéristique. Pour l'ensemble de ces corrélations, les propriétés du fluide sont déterminées à la température moyenne ( $T_m = (T_a + T_s)/2$ ).

## 2.2 Transfert d'eau

De façon analogue au transfert d'énergie, un transfert d'eau a également lieu dans le cas de la congélation d'un produit alimentaire non emballé ou dont l'emballage n'est pas adhérent à la surface du produit. En effet, imaginons le cas d'un aliment présentant une teneur en eau élevée est placé dans une enceinte où l'air a une humidité relative nettement inférieure à 1. La différence entre la concentration en vapeur d'eau dans l'air en équilibre avec la surface du produit et celle de l'air environnant est la force motrice du transfert d'eau externe. Le produit libère de l'eau qui se vaporise au niveau de sa surface vers le milieu extérieur, ce qui diminue la concentration en eau à la surface de l'aliment. Un gradient de concentration en eau apparaît alors au sein même de l'aliment engendrant un transfert diffusif de matière du cœur du produit vers la surface. La Figure 9 illustre ces deux types de transferts sur un produit alimentaire en refroidissement mais qui n'a pas encore commencé à congeler.

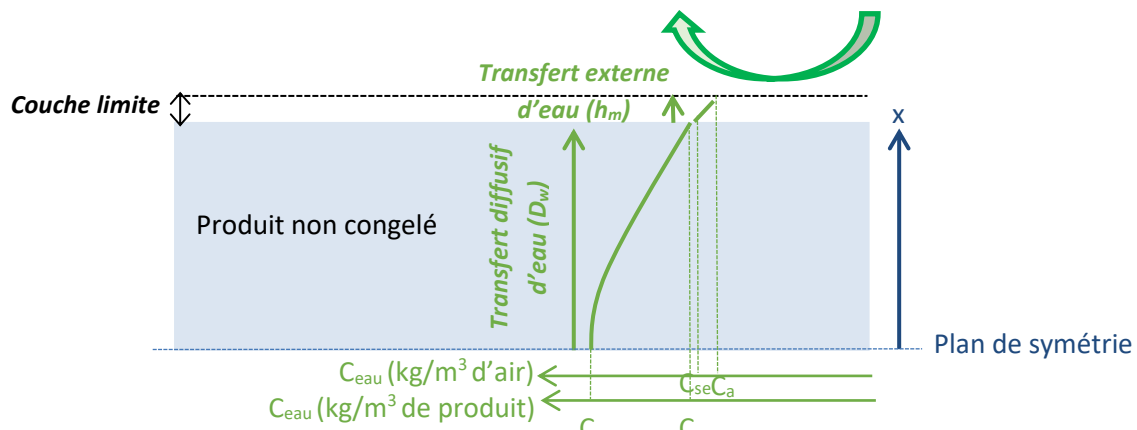


Figure 9 : Schéma du transfert d'eau dans un produit alimentaire non emballé ou dont l'emballage n'est pas adhérent à la surface lors de son refroidissement

### 2.2.1 Transfert d'eau diffusif

#### Généralités sur le transfert d'eau diffusif

Le transfert diffusif de matière est provoqué par une différence de concentration en eau entre deux points, le flux diffusif est proportionnel au gradient de concentration  $C$  ( $\text{kg m}^{-3}$ ) avec un coefficient de proportionnalité appelé diffusivité de l'eau,  $D_w$  ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ). Par analogie à la loi de Fourier pour le transfert conductif de chaleur, la loi de Fick décrit le transfert de matière diffusif (Bird et al., 2002) (Equation (23)).

$$\vec{\varphi}_w = -D_w \vec{\nabla} C \quad (23)$$

#### Diffusivité de l'eau liquide

La diffusivité de l'eau liquide est une donnée cruciale dans l'étude des transferts d'eau dans les produits alimentaires. La loi de Fick a été initialement établie afin de caractériser la diffusion moléculaire en fonction de la structure du milieu et des affinités physico-chimiques de l'eau avec les autres constituants. Cependant, de nombreux autres mécanismes que la diffusion moléculaire sont à l'origine du transfert d'eau comme, par exemple, le transport par capillarité (en particulier pour les produits poreux). Ainsi, la diffusivité apparente ou effective permet de prendre en compte l'ensemble des mécanismes de transport. Mais, cette donnée est difficile à obtenir et peu citée dans la littérature. La température a une grande influence sur la valeur de ce coefficient : il augmente avec la température. La loi d'Arrhénius (Equation (24)) est souvent utilisée pour calculer la diffusivité de l'eau en fonction de la température (Trujillo and Pham, 2006; Trujillo et al., 2007). Elle fait intervenir deux paramètres déterminés expérimentalement :  $D_0$ , le facteur d'Arrhénius ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ) et  $E_a$ , l'énergie d'activation pour la diffusion de l'eau ( $\text{J mol}^{-1}$ ).

$$D_w = D_0 \exp\left(\frac{-E_a}{R(T+273,15)}\right) \quad (24)$$

Pour la viande de bœuf, en considérant la diffusion de l'eau perpendiculaire aux fibres de la viande et pour une plage de températures de 6 à 40°C :  $D_0=4,67 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  et  $E_a/R=3757 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  (Trujillo and Pham, 2006; Trujillo et al., 2007). Plus généralement, dans de la viande, Erickson and Hung (1997) proposent les valeurs suivantes :  $D_0=1,1 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  et  $E_a/R=2300 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ .

#### Diffusivité de la vapeur d'eau dans l'air

L'eau peut également diffuser sous forme de vapeur dans l'air à travers les pores d'un produit alimentaire par exemple. Pour estimer la diffusivité de la vapeur d'eau ( $D_v$ , en  $\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$ ), il est possible d'utiliser une expression généralisée de la diffusivité des gaz appliquée à la vapeur d'eau (Chen and Othmer, 1962). Des expressions spécifiques à la vapeur d'eau sont également couramment utilisées comme l'Equation (25) dans le modèle de Tocci and Mascheroni (1995a).

$$D_v = 1,4047 \times 10^{-9} (T + 273,15)^{1,75} \quad (25)$$

### 2.2.2 Transfert d'eau externe

#### Généralités sur le transfert d'eau externe

Le transfert de vapeur d'eau entre la surface de l'aliment et le milieu environnant après vaporisation de l'eau liquide ou sublimation de la glace est exprimée par la densité de flux de vapeur d'eau ( $\text{kg m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ) (Equation (26)).

$$\varphi_w = h_m (C_a - C_{se}) \quad (26)$$

$h_m$  est le coefficient de transfert externe de matière ( $\text{m s}^{-1}$ ).  $C_{se}$  et  $C_a$  sont respectivement les concentrations en vapeur d'eau dans l'air en équilibre avec la surface du produit et celle dans l'air environnant (Figure 9). Ces concentrations sont calculées en appliquant la loi des gaz parfaits.  $C_{se}$  prend en compte l'activité de l'eau du produit via l'Equation (27).

$$C_{se} = a_w \frac{P_{\text{sat}}(T_s) M_w}{R(T_s + 273,15)} \quad (27)$$

$C_a$  prend en compte l'humidité relative ( $HR$ ) de l'air grâce à l'Equation (28) c'est-à-dire le rapport de la pression partielle de vapeur d'eau contenue dans l'air sur la pression de vapeur saturante à la même température.

$$C_a = HR \frac{P_{\text{sat}}(T_a) M_w}{R(T_a + 273,15)} \quad (28)$$

#### Coefficient de transfert de matière externe

Le coefficient de transfert externe de masse détermine la résistance au transfert d'eau sous forme de vapeur entre la surface du produit alimentaire et le milieu environnant. Ce coefficient est principalement calculé grâce à la relation de Lewis (Equation (29)) à partir du coefficient convectif de transfert de chaleur (Erickson and Hung, 1997).

$$h_m = \frac{h}{\rho_{air} C_{p_{air}}} \left( \frac{Pr}{Sc} \right)^{2/3} \quad (29)$$

Sc est le nombre de Schmidt ( $Sc = \frac{\mu_{air}}{\rho_{air} D_v}$ ) et Pr le nombre de Prandtl ( $Pr = \frac{\mu_{air} C_{p_{air}}}{k_{air}}$ ).

### 2.3 Modélisation des transferts pendant la congélation

Coupler le transfert d'eau au transfert thermique pendant la congélation implique de prendre en compte non seulement la chaleur libérée par la solidification de l'eau en glace mais aussi la chaleur nécessaire à l'évaporation de l'eau ou la sublimation de la glace en surface. Ainsi, les transferts d'eau pendant la congélation ont un impact direct sur la durée de congélation. En effet, d'une part, l'énergie nécessaire à l'évaporation de l'eau ou la sublimation de la glace en surface diminue cette durée, mais, d'autre part, la faible conductivité thermique de la couche déshydratée issue de la sublimation de la glace en surface ralentit le refroidissement. Pour une plaque infinie, la durée de congélation prédite en prenant en compte la déshydratation est environ 1.2 fois plus élevée qu'en ne la prenant pas en considération (Campañone et al., 2005a).

Des modèles de prédiction de la durée de congélation et de la perte de masse pendant la congélation d'un produit alimentaire ont été établis grâce à la résolution des équations couplées de transfert de chaleur et d'eau présentées dans la section 2.1 et 2.2. La résolution de ces équations est complexe car il s'agit d'équations différentielles non linéaires. La solidification de l'eau engendre une importante discontinuité à l'interface entre les parties congelées et non congelées. En effet, les propriétés thermo-physiques des aliments varient brusquement lors de la congélation et le dégagement de chaleur dû à la solidification est important.

Des résolutions analytiques existent pour les transferts de chaleur (Becker and Fricke, 1999) et de matière (Pelton and Etsell, 1972) mais les équations ne sont pas couplées. Elles permettent de calculer des approximations mais restent peu précises car elles impliquent de prendre en compte des hypothèses simplificatrices importantes. Pour obtenir des prédictions plus précises, des méthodes de résolution numériques sont utilisées. Nous verrons, dans cette partie les différentes méthodes permettant de résoudre ces équations différentielles et les modèles développés couplant les transferts de chaleur et d'eau pendant la congélation.

#### 2.3.1 Les méthodes de résolution numériques

Les méthodes de résolution numériques des équations différentielles se basent sur la discrétisation de l'espace et du temps. Les flux d'énergie et d'eau sont calculés à chaque pas de temps et d'espace. Par déduction de ces flux, les profils de température et de concentration en eau dans le produit sont obtenus pendant la durée de congélation.

Méthodes de discrétisation de l'espace

L'espace est discrétisé en volumes élémentaires soit par la méthode des volumes finis, celle des différences finies ou encore celle des éléments finis.

$\Delta x$  est le pas d'espace et  $x$  est l'abscisse du centre de chaque élément, dans une cellule  $i$ .  $\Delta t$  est le pas de temps.

La méthode des volumes finis consiste à diviser le volume de l'aliment en un nombre fini d'éléments de volumes. Ce découpage peut être régulier, c'est-à-dire que tous les éléments de volume sont identiques ou non. Les équations différentielles sont intégrées en établissant des bilans de conservation de l'énergie et de la matière sur chaque cellule.

La méthode des différences finies est la plus simple à mettre en œuvre. Les variations des grandeurs entre les nœuds sont définies comme étant fonction de la distance entre ces nœuds. Elles sont approchées en utilisant les développements de Taylor appliqués aux équations différentielles du transfert d'énergie et de matière.

Enfin, la méthode des éléments finis discrétise l'espace en éléments polyédriques. Leur taille peut être adaptée en fonction de l'importance du gradient des variables étudiées. Le maillage sera plus fin, avec de plus petits éléments, pour des zones où le gradient est fort. Cette méthode est généralement réservée aux géométries complexes.

Schémas de résolution

Les schémas de résolution les plus utilisés sont le schéma explicite, implicite ou de Crank-Nicholson. Quelle que soit la méthode de résolution, il s'agit de déterminer les températures et les concentrations en eau dans le produit pour chaque instant  $t$  et cellule  $i$  obtenus à partir des flux thermiques et d'eau entrant et sortant. Aux limites de l'objet, les températures et concentrations en eau ou les flux correspondants sont donnés grâce aux conditions limites.

La méthode explicite permet, à partir de l'estimation des flux entre éléments à l'instant  $t$ , d'approcher les nouveaux champs à l'instant  $t+\Delta t$ . Le schéma explicite est stable si les nombres de Fourier correspondants (Equation (30) et Equation (31)) sont inférieurs à 0,5.

---

<b>Température</b>	$Fo = \frac{k_{\text{produit}}\Delta t}{\rho C p_{\text{produit}}\Delta x^2} \leq 0,5$ $\Leftrightarrow \Delta t \leq \frac{\Delta x^2 \rho C p_{\text{produit}}}{2k_{\text{produit}}}$	(30)
--------------------	---	------

---

<b>Concentration en eau</b>	$Fo = \frac{D_w \Delta t}{\Delta x^2} \leq 0,5$ $\Leftrightarrow \Delta t \leq \frac{\Delta x^2}{2D_w}$	(31)
-----------------------------	---	------

---

Pour la méthode implicite, ce sont les flux à  $(t+\Delta t)$  qui sont utilisés pour calculer l'évolution des températures ou concentrations entre  $t$  et  $(t+\Delta t)$ . Les flux sont donc calculés à partir de grandeurs inconnues. Cette méthode est plus complexe à mettre en œuvre et plus coûteuse en temps de calcul par rapport à la méthode explicite.

Enfin, le schéma de Crank-Nicholson combine le schéma explicite et implicite. Il consiste à approcher les flux moyens à partir de la moyenne des flux aux instants  $t$  et  $(t+\Delta t)$ . Comme pour le schéma implicite, les flux sont approchés, en partie, à partir des valeurs à  $(t+\Delta t)$  qui sont inconnues. Le schéma implicite comme celui de Crank-Nicholson sont inconditionnellement stables.

### 2.3.2 Résolution couplée des équations de transfert thermique et d'eau pendant la congélation d'aliments non poreux

De nombreux modèles numériques de prédiction de la durée de congélation et de la perte de masse ont été développés. Ils diffèrent les uns des autres par les hypothèses des transferts, les méthodes de résolution et de discrétisation de l'espace utilisées et par la famille des aliments pour lesquels ils sont établis. Les trois types de schémas de résolutions principaux ont été utilisés: explicite (Tocci and Mascheroni, 1995b), implicite (Campañone et al., 1998) ou de Crank-Nicholson (Campañone et al., 2001). Pour la discrétisation de l'espace, deux techniques ont été principalement choisies (Pham, 2006) : les différences finies (Campañone et al., 2001; Campañone et al., 1998; Tocci and Mascheroni, 1995b) et les volumes finis (Pham, 2014).

Campañone et al. (2001) ont développé un modèle pour des aliments non poreux où les transferts sont considérés unidimensionnels pour des géométries simples régulières (plaque infinie, cylindre infini et sphère). Le produit est discrétisé par différences finies et la résolution est faite grâce à la méthode de Crank-Nicholson. Comme dans la plupart des modèles, deux périodes sont considérées : le pré-refroidissement et la congélation.

Pendant la période de pré-refroidissement, la surface du produit passe de la température initiale à sa température de début de congélation  $T_{if}$ . Les équations de Fourier et de Fick développées en unidimensionnel (Equation (32) et Equation (33)) dans le produit non congelé sont résolues.

---

$$\text{Transfert thermique (Fourier)} \quad \rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\alpha}{x} k \frac{\partial T}{\partial x} + \frac{\partial k}{\partial x} \frac{\partial T}{\partial x} + k \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad (32)$$

---

$$\text{Transfert d'eau (Fick)} \quad \frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\alpha}{x} D_w \frac{\partial C}{\partial x} + \frac{\partial D_w}{\partial x} \frac{\partial C}{\partial x} + D_w \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (33)$$

---

$\alpha$  est le facteur de forme, il vaut 0 pour une plaque, 1 pour un cylindre et 2 pour une sphère.

Pour les conditions aux limites, les flux d'énergie et d'eau sont nuls au niveau du plan ou de l'axe de symétrie (Equation (34) et Equation (35)). L'énergie est conduite à travers le produit de son centre vers la surface ( $x=L$ ) où elle est, en partie, utilisée pour la vaporisation de l'eau liquide ( $Q_{evap}$ ) (Campañone et al., 2005a), le reste étant dissipé vers le milieu extérieur par un transfert convectif (Equation (36)). L'eau, elle, diffuse à travers le produit également de son centre vers sa surface où elle est évaporée vers le milieu extérieur (Equation (37)).

Transfert thermique	$\frac{\partial T}{\partial x} = 0$	(34)
<b>X=0</b>		
Transfert d'eau	$\frac{\partial C}{\partial x} = 0$	(35)
<b>X=L</b>		
Transfert thermique	$-k \frac{\partial T}{\partial x} = h(T_s - T_a) + Q_{evap}$	(36)
Transfert d'eau	$-D_w \frac{\partial C}{\partial x} = h_m(C_{se} - C_a)$	(37)

La deuxième période commence lorsque la température de surface du produit atteint celle de début de congélation  $T_{if}$ . La congélation à proprement dite commence à partir de la surface du produit, le front de congélation avance au fur et à mesure du temps vers le centre de l'aliment. La glace formée à la surface commence à sublimer, un front de sublimation (de coordonnée  $x_s$ ) avance au fur et à mesure du temps de la surface vers le centre de l'aliment. Ce dernier est alors divisé en 3 zones (Figure 10) : une zone déshydratée en surface, une zone délimitée par le front de sublimation et le front de congélation où le produit est partiellement congelé (seule une partie de l'eau libre s'est solidifiée, l'autre partie est toujours sous forme liquide); une zone non congelée à partir du front de congélation et jusqu'au centre du produit (l'eau libre y est toujours entièrement sous forme liquide). Pendant cette deuxième période, Campañone et al. (2001) considèrent qu'il n'y a plus de diffusion de l'eau à travers le produit, il n'y a plus de mouvement d'eau vers la surface.

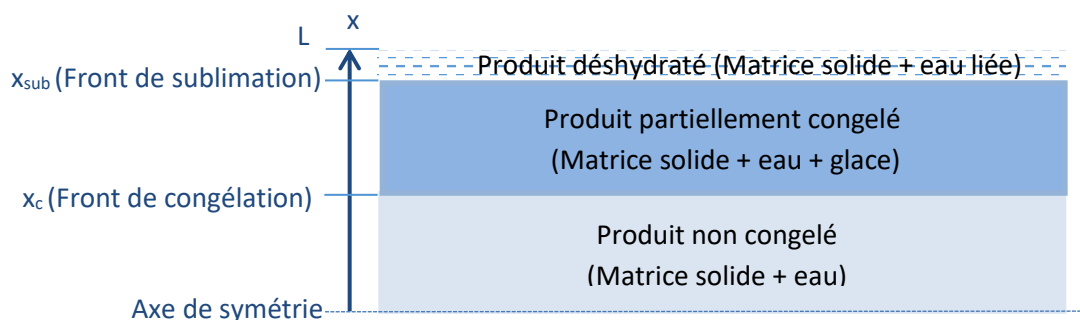


Figure 10 : Produit en cours de congélation



Pour les conditions aux limites, le flux d'énergie est nul au plan de symétrie (Equation (34)). Au niveau du front de sublimation ( $x_{sub}$ ), la chaleur conduite à travers le produit est utilisée en partie pour la sublimation de la glace et l'évaporation de l'eau non congelée ( $Q_{vap}$ ), le reste est conduit à travers la couche déshydratée jusqu'à la surface où il est dissipé par convection (Equation (38)). Pour le transfert d'eau, il n'y a plus de transfert diffusif d'eau liquide à travers le produit. Toutefois, l'eau se vaporise au niveau du front de sublimation, la vapeur d'eau diffuse alors dans l'air des pores de la couche déshydratée jusqu'à la surface où elle est dissipée vers le milieu extérieur faisant avancer le front de sublimation (Equation (39)). Campañone et al. (2001) considèrent qu'une quantité de glace est adsorbée à la matrice solide de l'aliment et ne peut pas sublimer.

<p>Transfert thermique</p>	$-k \frac{\partial T}{\partial x} = \frac{(T_s - T_a)}{\frac{1}{h} + \frac{(L - x_s)}{k_d}} + Q_{vap} \quad (38)$
<p>Transfert d'eau</p>	$-D_v \frac{\partial C_{va}}{\partial x} = h_m (C_{se} - C_a) = m_{sub} \frac{dx_{sub}}{dt} \quad (39)$

$m_{sub}$  est la masse de glace pouvant sublimer par unité de volume de produit.

L'élaboration d'un tel modèle permet de prédire la perte de masse, la durée de congélation et l'épaisseur de la couche déshydratée en fonction du produit (type, forme, dimensions, température initiale) et des conditions de congélation choisies (température, vitesse et humidité relative de l'air).

D'autres modèles résolus numériquement ont été développés (Andreasen, 2009; Campañone et al., 2005a; Pham, 2006; Pham and Willix, 1984). L'hypothèse d'une fraction de glace adsorbée non sublimable n'est pas toujours reprise (Andreasen, 2009). Par contre, la plupart des études considèrent aussi l'arrêt de la diffusion de l'eau liquide pendant la deuxième période (Andreasen, 2009; Pham, 2006).

### 2.3.3 Modèles simplifiés

Campañone et al. (2005a) et (2005) ont utilisé le modèle numérique développé afin d'établir, par des simulations, des bases de données de durées de congélation et de pertes de masse pour des conditions opératoires différentes (température, vitesse et humidité relative de l'air) et un produit donné. Des régressions non linéaires des données de durée de congélation et de perte de masse par rapport aux conditions opératoires ont mené à des expressions simplifiées de prédiction de la durée de congélation ( $t_f$  en min, Equation (40)) et de la perte de masse ( $W_{loss}$ , Equation (41)) d'un produit donné présentant une géométrie régulière en fonction des conditions opératoires. La durée de congélation d'un produit a été définie comme le temps nécessaire pour abaisser la température de son centre thermique depuis sa valeur initiale  $T_0$  (uniforme dans tout le produit) jusqu'à  $-18^\circ\text{C}$ .

---

$$t_f = a \alpha_0^{-1} L^2 (1 + T_0)^b \left( \frac{1}{Bi} + c \right) (-1 - T_a)^d \quad (40)$$

---

$$W_{\text{loss}} = f L^g \text{Re}^k (1 + i T_0) \left( \frac{1}{Bi} + j \right) (-1 - T_a)^k (1 - HR)^l X_{w0}^m \quad (41)$$

---

$a, b, c, d, g, h, i, j, k, l, m$  sont des paramètres de régression donnés en fonction de la géométrie du produit.  $T_0$  est la température initiale du produit (°C),  $\alpha_0$  est la diffusivité thermique du produit non congelé ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ),  $Bi$  est le nombre de Biot calculé à partir de la conductivité thermique du produit non congelé.  $L$  est la demi-épaisseur dans le cas d'une plaque infinie et le rayon dans le cas d'un cylindre infini ou d'une sphère.  $HR$  est l'humidité relative (%).

Les modèles évoqués ci-dessus sont applicables pour des produits non poreux. En effet, la physique des transferts est différente selon la famille de produit. Par exemple, pour les produits poreux comme le pain (Hamdami et al., 2004a), le transfert d'eau est beaucoup plus rapide que dans les matériaux denses et est provoqué par de nombreux phénomènes : diffusion de la vapeur dans les pores, flux de Darcy, diffusion capillaire principalement. L'eau s'évapore et la glace sublime non plus seulement à partir de la surface mais dans l'ensemble des pores du produit (Pham, 2006).

### **3. Paramètres influençant les transferts pendant la congélation**

Des études expérimentales de mesure de la durée de congélation et de la perte de masse ont permis de mettre en évidence l'effet des paramètres du procédé de congélation et des caractéristiques de l'aliment. Les modèles de prédiction établis puis validés avec ces données expérimentales permettent également d'étudier de manière simplifiée cette influence en générant un grand nombre de simulations pour des données d'entrées du procédé et du produit différentes.

Des études expérimentales ont été menées afin d'évaluer la perte de masse d'aliments pendant la congélation mais aussi le stockage (plusieurs semaines voire plusieurs mois). Généralement, l'aliment est placé dans un congélateur dans lequel les conditions opératoires (température, vitesse d'air et parfois hygrométrie) sont contrôlées. Un thermocouple permet le suivi de la température à cœur d'un des produits, en parallèle, d'autres produits permettent le suivi de la masse. Pour les pesées, soit le produit est sorti de l'enceinte de congélation pour être pesé à température ambiante, soit un système de pesée permet de conserver l'aliment dans l'enceinte froide (Campanone et al., 2002). De nombreuses études ont porté sur la viande et le poisson (Boonsumrej et al., 2007; Bustabad, 1999; Campanone et al., 2002; Espinoza Rodezno et al., 2013; Lambrinos and Aguirre-Puente, 2003; Pham and Willix, 1984) et plus généralement les produits non poreux. Moins de publications concernent des aliments poreux (Hamdami et al., 2004a, 2004b).

La plupart des expérimentations ont été réalisées pour des conditions opératoires de congélation mécanique. Peu de publications décrivent des résultats obtenus à la fois pour des conditions de congélation mécanique et cryogénique (Boonsumrej et al., 2007; Espinoza Rodezno et al., 2013; Rouaud and Pham, 2012). Boonsumrej et al. (2007) ont utilisé un procédé cryogénique au CO<sub>2</sub> permettant d'atteindre une température de -59°C dans l'enceinte de congélation. Espinoza Rodezno et al. (2013) se sont servis d'azote liquide afin d'obtenir des températures de surgélation de -70 à -100°C.

De plus, ces études expérimentales permettent de valider les modèles de prédiction de la perte de masse et de la durée de congélation développés à partir de résolutions numériques (Campanone et al., 2002; Campañone et al., 2001). Des analyses paramétriques permettent ensuite de déterminer l'influence des paramètres du procédé de congélation (température, vitesse et humidité relative de l'air froid) mais aussi des caractéristiques du produit (température initiale, forme, épaisseur) sur la perte en eau et la durée de congélation et d'établir les paramètres optimaux pour un produit donné (Becker et al., 1996; Campañone et al., 2001; Campañone et al., 1998; Hoang et al., 2004)

#### **3.1 Conditions opératoires de congélation**

L'ensemble de ces études met en évidence le lien entre les conditions opératoires de congélation, la perte de masse et la durée de congélation (Bustabad, 1999; Campanone et al., 2002; Campañone et al., 2001; Campañone et al., 1998; Espinoza Rodezno et al., 2013).

Plus la température de congélation est faible, plus la perte de masse est basse et la durée de congélation est réduite. Boonsumrej et al. (2007) ont ainsi comparé les pertes de masse sur des crevettes après congélation cryogénique (-100°C, azote liquide) et dans un congélateur standard à air pulsé (-28°C/4 m s<sup>-1</sup>) menant respectivement à une perte de masse de 1,75 % contre 2,71 %.

La vitesse d'air a une influence moins marquée sur la perte de masse. Généralement, augmenter la ventilation diminue légèrement la perte de masse. Effectivement, augmenter la vitesse de l'air froid augmente la valeur du coefficient convectif de transfert thermique ce qui réduit la durée de congélation. Cependant, comme nous l'avons vu avec la relation de Lewis (Equation (29)), une augmentation du coefficient convectif de transfert thermique engendre une augmentation du coefficient de transfert de masse externe. Ainsi, bien que le temps de congélation soit réduit, la vaporisation de l'eau (évaporation de l'eau et sublimation de la glace) à la surface de l'aliment est plus rapide. La Figure 11 (Campañone et al., 1998) montre cette influence grâce à des simulations effectuées sur une plaque de bœuf pour différentes vitesses d'air entre 0,5 et 10 m s<sup>-1</sup>. Elle souligne un effet davantage marqué pour de faibles vitesses d'air (de 0,5 à 2 m s<sup>-1</sup>) que pour des vitesses plus élevées.

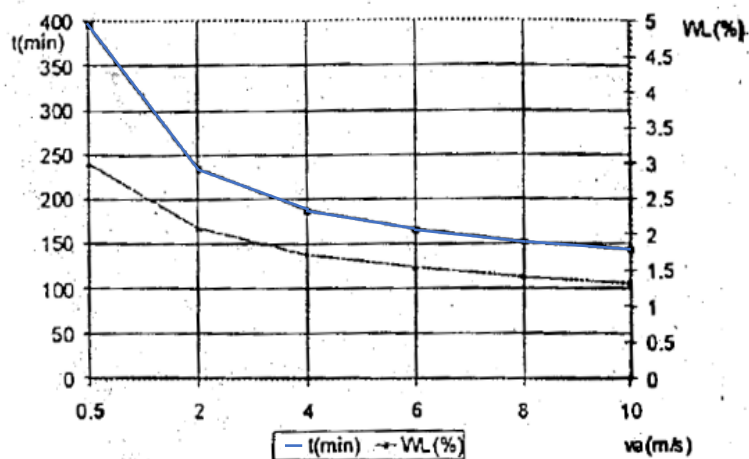


Figure 11 : Influence de la vitesse de ventilation sur la durée de congélation et la perte de masse pour une plaque de bœuf (Campañone et al., 1998)

Boonsumrej et al. (2007) ont testé trois vitesses de ventilation (4, 6 et 8 m s<sup>-1</sup>) dans un congélateur à air pulsé à -28°C et mesuré la perte de masse de crevettes après congélation. Cette perte de masse diminue de 2,71 % à 2,14 % en passant de 4 à 6 m s<sup>-1</sup>, alors qu'à 8 m s<sup>-1</sup>, la valeur augmente à 3,43 %

Enfin, l'hygrométrie est très rarement contrôlée à des températures négatives. Si les températures ne sont pas trop faibles, il est possible de placer dans l'enceinte de congélation, des solutions salines à bas point de congélation dans l'enceinte de manière à réguler l'hygrométrie (Lambrinos and Aguirre-Puente, 2003). Bien que l'humidité relative n'ait pas une grande influence sur la durée de congélation, elle est très importante dans l'étude de la perte de masse car elle intervient dans la force motrice de l'évaporation et de la sublimation. Plus elle est élevée, moins la perte de masse est importante.

### 3.2 Caractéristiques du produit

Les études expérimentales et numériques mettent également en évidence l'effet de certaines caractéristiques de l'aliment non emballé sur la perte de masse et la durée de congélation.

Le rapport surface/volume et l'épaisseur des produits sont des paramètres importants. Plus le rapport est grand et donc plus l'épaisseur est petite, plus la durée de congélation est courte mais plus la perte de masse est grande. Cet effet est mis en évidence par la Figure 12 où l'épaisseur d'une plaque de bœuf varie de 3 à 8 cm.

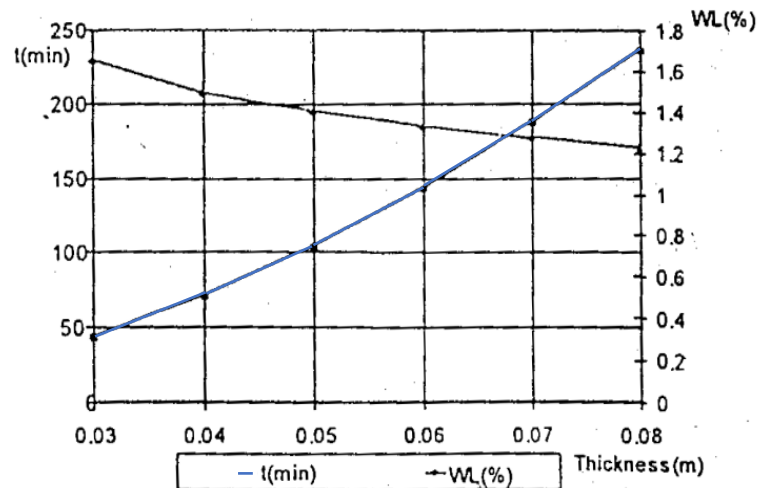


Figure 12 : Influence de l'épaisseur sur le temps de congélation et la perte de masse pour une plaque de bœuf (Campañone et al., 1998)

Enfin, la teneur en lipide a une influence sur la perte de masse. De manière plus générale, la présence d'une couche protectrice comme de la matière grasse ou de la peau limite la perte de masse lors de la congélation (Bustabad, 1999; Califano and Calvelo, 1980) et sur la durée de congélation. En effet, la composition a une influence importante sur le coefficient de transfert de l'eau dans le produit et vers le milieu extérieur (peau) mais aussi la conductivité thermique de l'aliment.

#### 4. Conclusion

La majorité des études de la littérature concernent des produits à forte teneur en eau tels que la viande, le poisson, les fruits et les légumes. Moins d'études sur les produits poreux comme le pain sont disponibles. Par ailleurs, les études expérimentales de perte de masse portent souvent sur la période de stockage et non la phase de congélation. Aucune étude, à ce jour, ne permet de mesurer avec précision la perte de masse au cours de la congélation en utilisant le même dispositif et sans sortir le produit de l'enceinte froide à la fois pour des conditions de congélation mécanique et cryogénique.

Des modèles sont développés afin de prédire la durée de congélation, la perte de masse et l'épaisseur de la couche déshydratée en fonction du produit que l'on souhaite congeler et de la technologie utilisée caractérisée par la température, la vitesse d'écoulement et l'humidité relative de l'air (ou du gaz). Ces modèles sont, la plupart du temps, basés sur la résolution des équations transitoires du transfert de matière et de chaleur au sein d'un produit alimentaire pendant sa congélation en utilisant des méthodes numériques. Cela demande de connaître les propriétés thermo-physiques du produit et les coefficients de transfert externe de chaleur et d'eau. Ces modèles ont été validés pour des conditions opératoires de congélateur mécanique (données expérimentales obtenues pour de faibles gammes de température, de -20 à -35°C) mais pas cryogénique. Certaines modifications et améliorations pourront être apportées aux modèles au niveau des hypothèses mais aussi de leur construction. Ceci afin de les rendre applicables à un grand nombre de produits sans nécessiter de nombreuses mesures expérimentales notamment au niveau des propriétés thermo-physiques (activité de l'eau, conductivité thermique, température de début de congélation, fraction de glace).

La comparaison des résultats de ces prédictions avec des données expérimentales permettra de valider et d'améliorer le modèle développé. Ce modèle représentera un outil décisionnel précieux pour choisir une technologie par rapport à une autre pour congeler un produit alimentaire donné.

### Partie 3 : Etude microscopique de la congélation

Dans cette partie, nous nous intéresserons à la cristallisation de l'eau lors de la congélation. En effet, la congélation est avant tout définie par la solidification de l'eau avec l'apparition de cristaux de glace. Les mécanismes de la cristallisation (nucléation et croissance cristalline) sont contrôlés par le procédé de congélation et déterminent les caractéristiques des cristaux : nombre, distribution de tailles et morphologie. Dans le cas de produits alimentaires et biologiques, les caractéristiques des cristaux de glace ont un impact direct sur leur structure car les cristaux peuvent provoquer des dommages irréversibles sur les cellules et les tissus.

Comprendre les mécanismes de la cristallisation, savoir les modéliser et connaître l'influence des conditions opératoires de congélation sur les caractéristiques des cristaux permet de contrôler la cristallisation de manière à préserver au maximum la qualité des produits congelés.

Nous présenterons, dans une première partie, les mécanismes de formation des cristaux de glace. Puis, nous aborderons les méthodes de prédiction de la cristallisation. Dans une troisième partie, nous évoquerons les méthodes d'observation et de caractérisation de la microstructure des produits alimentaires congelés. Enfin, nous étudierons le lien entre les conditions opératoires de congélation et la qualité des produits congelés : formes, localisation des cristaux et modifications de structure.

#### 1. Les mécanismes de la cristallisation

##### 1.1 Sous-refroidissement et nucléation

La nucléation correspond à la formation d'un nucléus qui pourra, par la suite, croître et former un cristal. La température de nucléation est inférieure à la température d'équilibre de fusion. Entre ces deux températures, c'est-à-dire lors du sous-refroidissement, le système est thermodynamiquement instable (zone métastable sur la Figure 13) puis, il évolue vers sa stabilité via la nucléation (Kashchiev and van Rosmalen, 2003).

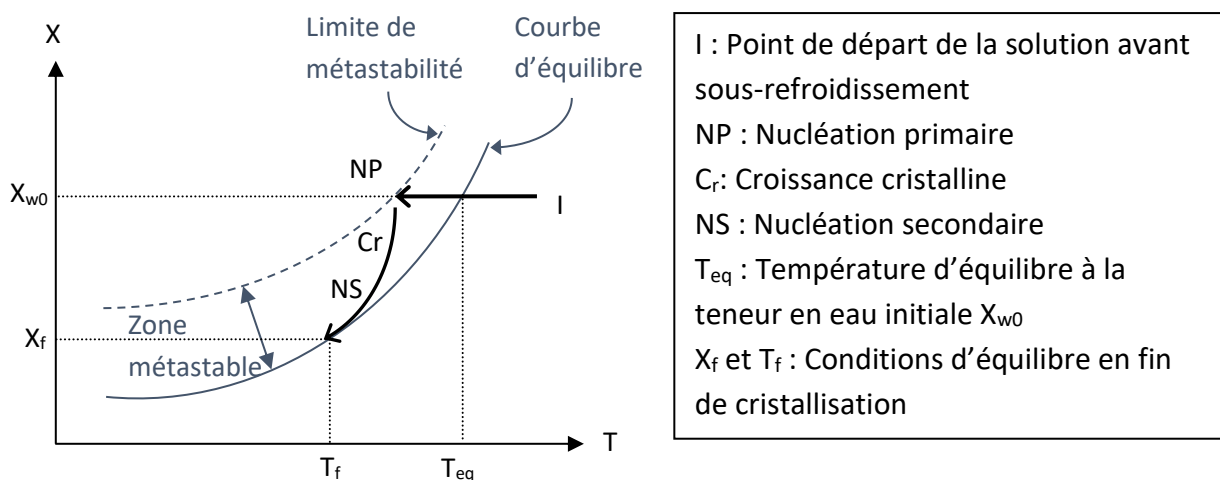


Figure 13 : Evolution de la teneur en eau liquide au cours d'une cristallisation obtenue par abaissement de la température et sous-refroidissement (Adapté de Puel et al. (2005))

On distingue deux types de nucléation : la nucléation primaire et la nucléation secondaire. La nucléation primaire correspond à un réarrangement des molécules d'eau de telle manière qu'elles forment un noyau dur, point de départ de la croissance des cristaux (addition de nouvelles molécules à l'interface des cristaux). Après la nucléation primaire, la nucléation secondaire peut avoir lieu, c'est-à-dire la génération de nouveaux germes à partir des cristaux existants (fractures en raison de collisions entre cristaux ou pendant l'agitation d'une solution par exemple).

La nucléation primaire peut être homogène ou hétérogène comme nous allons le voir dans le paragraphe suivant 1.1.1. La nucléation primaire, notamment celle homogène, demande une force motrice importante de sous-refroidissement (Kiani and Sun, 2011) contrairement à la nucléation secondaire.

Dans les produits alimentaires, la cristallisation des solutés est très rare, l'eau cristallise à l'état pur. Cependant la phase cryo-concentrée peut se vitrifier et former une phase solide amorphe (verre) selon les solutés présents et à de très basses températures.

### 1.1.1 Nucléation primaire homogène

La nucléation primaire est homogène si l'arrangement des molécules d'eau est spontané, c'est-à-dire qu'il n'a pas lieu en raison d'impuretés étrangères. Elle correspond à l'accumulation des molécules dans un arrangement cristallin jusqu'à atteindre une taille suffisante, appelée rayon critique.

En effet, l'énergie libre de Gibbs nécessaire à la formation d'un nucleus correspond à la somme de l'énergie de formation de la surface et à celle de formation du volume (Figure 14). La variation d'énergie libre de formation de la surface ( $\Delta G_s$ ) est positive, elle est proportionnelle à l'aire de la surface et à la tension interfaciale. Au contraire, la variation de l'énergie libre de formation de volume ( $\Delta G_v$ ) est négative en raison de la chaleur latente de solidification libérée, elle est proportionnelle au volume. La variation totale d'énergie de formation du nucleus ( $\Delta G$ ) atteint un maximum ( $\Delta G_c$ ) pour une taille donnée, le rayon critique ( $r_c$ ). Si un arrangement de molécule atteint cette taille critique, il forme un germe, point de départ de la croissance cristalline (Hartel, 2001).

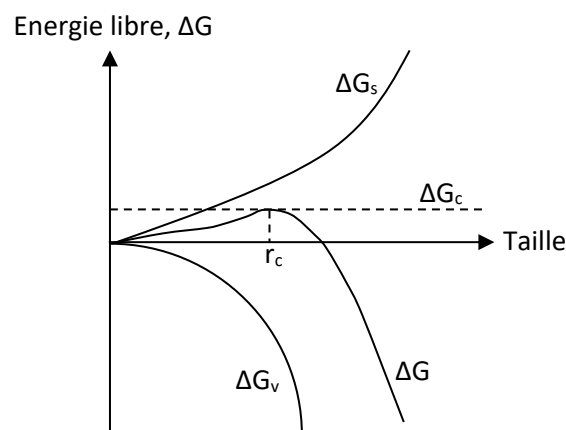


Figure 14 : Variation de l'énergie libre associée à la formation de nuclei stables ( $\Delta G$ ) (Hartel, 2001)



Grâce à ces considérations énergétiques, il est possible de calculer le rayon critique (dans le cas de cristaux sphériques) en fonction du sous refroidissement via l'Equation (42) (Hartel, 2001; Iggland and Mazzotti, 2012; Leiter and Gaukel, 2016).

$$r_c = \frac{2\gamma V_m (T_{if} + 273,15)}{\Delta H_f (T_{if} - T)} \quad (42)$$

$\gamma$  est la tension de surface ( $J m^{-2}$ ),  $V_m$  est le volume molaire de la glace ( $m^3 mol^{-1}$ ),  $T_{if}$  est la température de début de congélation. L'Equation (42) montre que plus le sous-refroidissement ( $T_{if}-T$ ) est grand, plus le rayon critique sera petit.

### 1.1.2 Nucléation primaire hétérogène

La nucléation primaire est hétérogène si elle a lieu sur une surface solide de nature physique ou chimique différente de celle du cristal comme des molécules étrangères ou des surfaces particulières. Elle est plus courante car l'énergie nécessaire à la formation d'un arrangement stable de molécules est réduite. Ainsi, la nucléation primaire hétérogène requiert un sous-refroidissement plus faible que la nucléation homogène. De plus, dans les produits alimentaires, la présence de macromolécules dans le contenu cellulaire par exemple (« Volume catalyzed nucleation », VCN) et des membranes cellulaires (« Surface catalyzed nucleation », SCN) facilite ce type de nucléation (Chassagne-Berces, 2009).

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

## 1.2 Croissance cristalline

La croissance cristalline correspond à la seconde étape de la cristallisation, il s'agit de la croissance des nuclei de glace (germes ayant atteint le rayon critique) via l'incorporation des molécules d'eau à la surface du cristal jusqu'à atteindre un équilibre cristallin. Cette croissance se déroule en trois étapes (Hartel, 2001) :

- La première étape est la diffusion des molécules d'eau de la phase liquide vers la surface du cristal, qui dépend de la nature de la solution (viscosité, concentration et types de soluté, température). Toutes les autres molécules (sucres, protéines, ...), elles, migrent en sens inverse et s'écartent du cristal afin que les molécules d'eau soient facilement disponibles au voisinage de la surface cristalline.
- Une fois les molécules d'eau disponibles à la surface du cristal, elles s'orientent et se réarrangent dans la couche d'adsorption. Puis, elles migrent vers un site favorable à leur incorporation à la surface du cristal. Ce site dépend de la force motrice de la croissance cristalline. Ainsi, si la croissance cristalline est lente, les molécules seront

incorporées sur un site énergétiquement favorable. Au contraire, si la croissance est rapide, l'incorporation est davantage désorganisée.

- Une fois les molécules incorporées à la surface du cristal, la chaleur latente de solidification est libérée à la surface du cristal et doit être évacuée. La vitesse d'évacuation de la chaleur latente de solidification de l'eau dépend exclusivement de la vitesse de refroidissement et donc des conditions opératoires de congélation. Plus le froid est apporté rapidement et efficacement au milieu, plus la chaleur latente de cristallisation est libérée facilement favorisant la croissance du cristal.

L'ensemble de ces mécanismes influence la croissance cristalline. Dans le cas d'aliments, la croissance cristalline est principalement limitée par la contre-diffusion des macromolécules de solutés s'éloignant de la surface cristalline et par la vitesse d'évacuation de la chaleur latente de solidification. Pour assurer une croissance cristalline rapide, les conditions opératoires de congélation doivent donc permettre de maximiser la contre-diffusion des solutés et le transfert thermique.

La croissance cristalline a lieu jusqu'à ce que le système atteigne un équilibre thermique ou que la mobilité des molécules d'eau devienne trop faible (température trop basse et viscosité de la phase aqueuse trop grande) pour que la croissance puisse avoir lieu. Ainsi, si la température de fin de congélation est supérieure à la température de transition vitreuse, les cristaux pourront continuer de croître. Cependant, si la température est inférieure à celle de la transition vitreuse, ni la nucléation ni la croissance cristalline ne pourront continuer à avoir lieu.

Les mécanismes de nucléation et de croissance des cristaux déterminent leur nombre, leur taille et leur morphologie et sont influencés par la vitesse de refroidissement mais aussi par la nature et la concentration des substances présentes dans la solution.

## **2. Méthodes de caractérisation de la cristallisation et paramètres d'influence de la cristallisation pendant la congélation**

Les méthodes d'observation de la cristallisation permettent d'étudier ce processus et de mieux comprendre le lien entre les conditions opératoires de congélation et les caractéristiques des cristaux. Elles apportent des données expérimentales précieuses pour la modélisation de la cristallisation et pour comprendre l'impact de la cristallisation sur la qualité des aliments congelés.

Nous présenterons ces techniques en deux temps selon qu'il s'agisse de méthodes invasives ou non-invasives. Les méthodes invasives nécessitent une préparation conséquente des échantillons, introduisant des artefacts (déformation principalement), contrairement aux méthodes non invasives qui ne nécessitent pas ou peu de préparation avant l'observation des échantillons.

### **2.1 Méthodes invasives**

#### *2.1.1 Microscopie optique*

Les observations au microscope optique se font, la plupart du temps, à température ambiante sous la forme de coupes histologiques suite à plusieurs étapes de préparation (Alizadeh et al., 2007; Anese et al., 2012; Molina-Garcia et al., 2004; Sanz et al., 1999). Les échantillons congelés sont, dans un premier temps, fixés grâce à une méthode de substitution à l'aide d'une solution de Carnoy ou de Clerk (60 % éthanol, 30 % chloroforme et 10 % d'acide acétique). Ils sont ensuite amenés à la température ambiante et déshydratés (à l'éthanol pur), puis imprégnés de paraffine de manière à limiter au maximum les dommages de structures pour la dernière étape qui est la découpe de fines lamelles (de l'ordre de 5  $\mu\text{m}$ ). L'analyse de la structure cristalline se fait alors de manière indirecte via la visualisation des vides laissés par les cristaux de glace (Kaale and Eikevik, 2013). Néanmoins, ces techniques engendrent des modifications de structure et des déformations dues à des dégradations lors de la déshydratation et lors de la découpe des échantillons en fines lamelles.

Une observation au microscope optique directe est également possible si l'échantillon reste congelé au cours de l'étude. Pour cela, l'observation se fait à l'aide d'un cryo-microscope c'est-à-dire un microscope équipé d'un système de maintien en froid (platine Peltier par exemple) (Ban et al., 2016) ou d'un microscope classique placé dans une chambre froide (Cogné et al., 2003; Hernández Parra et al., 2018). L'échantillon est découpé, au préalable, en fines lamelles à l'aide d'un cryo-microtome. Ces observations directes en microscopie optique permettent, de plus, d'effectuer des observations dynamiques : observation en direct la congélation et étude de la nucléation, de la croissance cristalline ainsi que l'ensemble des modifications de structure liées.

Les observations au microscope optique nécessitent généralement l'utilisation de techniques sophistiquées afin d'augmenter le contraste et mieux visualiser les cristaux (Hartel, 2001).

### 2.1.2 Microscopie électronique

La microscopie électronique consiste à envoyer des électrons à haute énergie sur la surface du produit que l'on souhaite observer afin d'obtenir des informations de type topologique sur la structure 3D ou la surface fracturée du produit. Il existe deux types principaux de microscopes électroniques :

- TEM ou MET : Microscope Electronique à Transmission.
- SEM ou MEB : Microscope Electronique à Balayage.

L'observation de la structure de produits congelés au microscope électronique nécessite une préparation des échantillons assez complexe à mettre en œuvre d'autant plus si le froid ne peut pas être maintenu pendant l'observation. En effet, comme la plupart des microscopes électroniques opèrent sous vide, les échantillons doivent être lyophilisés (Tu et al., 2015) et très souvent recouverts d'une fine couche de métal afin que la surface soit conductrice et éviter les effets de charge. Cette préparation engendre de nombreux artefacts. Les vides laissés par la glace sublimée sont alors étudiés (Mousavi et al., 2007). La Figure 15 tirée de la publication de Mousavi et al. (2007) est une image obtenue par MEB d'un échantillon de poisson congelé à  $-5^{\circ}\text{C}$  puis lyophilisé. Les fibres sont visibles et contraignent la cristallisation, les cristaux (vides) de forme irrégulière sont situés entre les fibres.

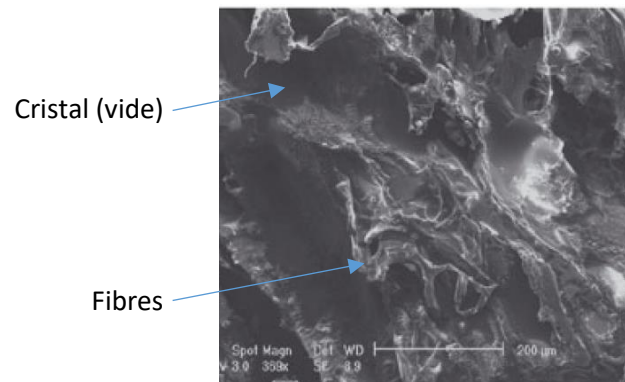


Figure 15 : Poisson congelé à  $-5^{\circ}\text{C}$  puis lyophilisé et observé au MEB

Comme pour la cryo-microscopie optique, le microscope électronique peut être équipé d'un système de maintien en froid. Pour cela, les échantillons sont fixés dans de l'azote liquide avant de procéder à leur cryofracture. Ils sont ensuite introduits dans le cryo-MEB afin d'imager au niveau de la fracture la surface de la structure interne. Dans un tel dispositif, l'échantillon n'a pas besoin d'être lyophilisé avant l'observation et il est possible de l'imager avec une résolution très précise (Chassagne-Berces et al., 2009; Hindmarsh et al., 2007; Ngapo et al., 1999b).

Enfin, les microscopes électroniques environnementaux évitent la lyophilisation des échantillons. En effet, la pression est proche de la pression atmosphérique dans la zone où est placé l'échantillon, le vide est seulement maintenu près de la source d'électron (Campañone et al., 2006; Mousavi et al., 2005, 2007).

La majorité des méthodes invasives citées ci-dessus donne des images en 2D et introduit de nombreux artéfacts dus à la préparation des échantillons (découpe, déformation de la structure via la déshydratation ou la lyophilisation). De plus, en ce qui concerne les échantillons déshydratés ou lyophilisés, il s'agit d'une observation indirecte des cristaux et il est souvent difficile, notamment pour les produits poreux, de discerner les cavités engendrées par la sublimation de la glace ou celles existantes avant la cristallisation. Les images obtenues donnent des informations qualitatives précieuses mais leur analyse quantitative est complexe.

## 2.2 Méthodes non-invasives

### 2.2.1 Imagerie par résonance magnétique

La technique d'imagerie par résonance magnétique (IRM) a été utilisée pour étudier la cristallisation et plus généralement pour caractériser les transitions de phase pendant la congélation, la décongélation ou la cuisson d'aliments. Elle ne nécessite aucune préparation de l'échantillon. Elle quantifie la mobilité relative des molécules d'eau dans un échantillon mais la résolution reste limitée (Grenier, 2003).

### 2.2.2 Microscopie laser à balayage confocal

La microscopie laser à balayage confocal (CSLM) utilise la lumière laser afin de traverser les couches de produits sous la surface (jusqu'à 50 $\mu$ m). Ainsi, des images 2D prises à différentes profondeurs dans l'échantillon permettent de reconstruire une image 3D. Grâce à cette technique, il a été possible d'imager en 3D la croissance cristalline pendant la congélation (Baier-Schenk et al., 2005; Marcellini et al., 2016).

### 2.2.3 Micro-tomographie à rayon X

Nous détaillerons davantage cette méthode car nous l'avons sélectionnée comme méthode de caractérisation principale pour nos expérimentations. Cette technique permet la visualisation 3D de la structure des objets sans préparation ou fixation chimique préalable. Des rayons X sont émis et traversent l'échantillon en rotation qui atténue ses rayons en fonction de la densité locale, de l'épaisseur et du numéro atomique du matériau. Les rayons émergents sont réceptionnés au niveau d'un imageur (Mousavi et al., 2005) comme représenté sur la Figure 16.

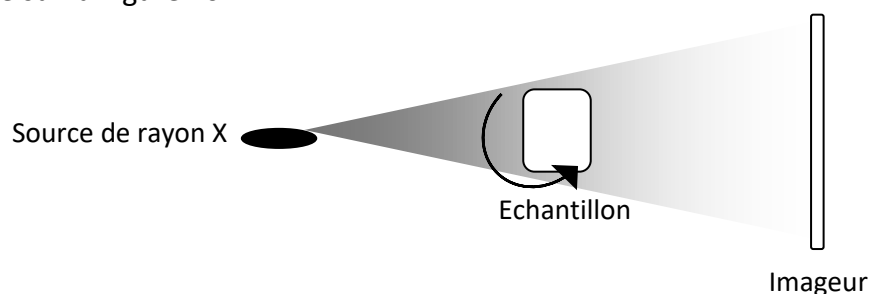


Figure 16 : Principe de la micro-tomographie à rayon X

L'utilisation de la micro-tomographie à rayon X s'est avérée fiable pour l'étude des détails de la microstructure de certains produits alimentaires comme, par exemple, la microstructure grasseuse du salami Frisullo et al. (2009). Dans le cas des produits congelés, l'utilisation de la micro-tomographie à rayon X pour l'étude des cristaux (morphologie, taille) et de la microstructure a été validée sur des échantillons ayant été lyophilisés avant leur visualisation par comparaison aux résultats obtenus par microscopie électronique à balayage sur des produits alimentaires de natures différentes : pâte de pâtisserie, viande, poisson, légumes, fromage (Kobayashi et al., 2014; Kobayashi et al., 2015; Mousavi et al., 2005, 2007; Sanz et al., 1999; Ullah et al., 2014; van Dalen et al., 2013; Zhao and Takhar, 2017). Avec lyophilisation, la visualisation des cristaux est indirecte : les vides laissés par la sublimation des cristaux de glace sont observés à température ambiante. Cependant, la lyophilisation est un prétraitement pouvant déformer la microstructure du produit et notamment la morphologie des vides (Rambhatla et al., 2005; Voda et al., 2012).

Des analyses d'aliments congelés ont également été faites directement, sans altérer le produit ni faire de traitements antérieurs à l'observation. Medebacha et al. (2013), Pinzer et al. (2012) et van Dalen et al. (2009) ont utilisé la tomographie à rayon X avec un dispositif de maintien en froid pour l'étude de la cristallisation dans de la crème glacée.

L'analyse au micro-tomographe à rayon X de la structure cristalline d'aliments congelés plus complexes (avec une matrice cellulaire) a également été validée sur de la pomme, de la carotte et du thon (Sato et al., 2016; Vicent et al., 2018; Vicent et al., 2017). Cette méthode est basée sur le fait que l'eau cristallise sous forme pure dans les produits alimentaires et que chaque cristal est entouré par une matrice non congelée formée par l'eau non congelée et les solutés. La densité élevée de cette matrice atténue de manière importante les rayons X. Cela se caractérise par l'apparition de lignes claires et brillantes qui n'apparaissent pas sur les images des produits non congelés. Ainsi, Vicent et al. (2017) ont étudié la congélation de la pomme, un aliment très poreux pour lequel la lyophilisation avant l'analyse au tomographe à rayon X ne permet pas une détermination évidente entre les vides laissés par la sublimation des cristaux de glace et les pores existant avant la lyophilisation. Les échantillons de pomme sont donc maintenus congelés pendant l'acquisition grâce à une cellule de refroidissement à -20°C. Les histogrammes des niveaux d'atténuation (traduits en niveaux de gris) des images de pommes congelées (courbe en pointillés noire sur la Figure 17) sont segmentés en 3 phases (glace, matrice cryo-concentrée et air) à partir des niveaux d'atténuation de chaque élément pris séparément. Ces niveaux d'atténuation des rayons X des matériaux de référence ont été obtenus avec les mêmes paramètres d'acquisition sur de la glace pure (courbe noire sur la Figure 17) et sur du jus de pomme concentré gélifié représentant la matrice non congelée et cryo-concentrée de la pomme congelée (courbe grise sur la Figure 17).

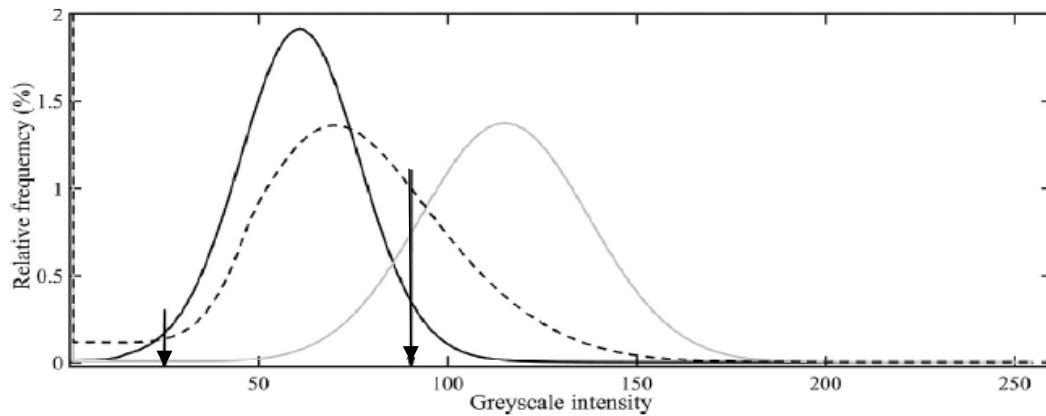


Figure 17 : Histogramme des niveaux d'atténuation (niveaux de gris) obtenus pour de la pomme congelée à  $-20^{\circ}\text{C}$  (courbe en pointillés noirs), de la glace pure à  $-20^{\circ}\text{C}$  (courbe noire) et du jus de pommes concentré et gélifié à  $-20^{\circ}\text{C}$  (courbe grise)

Sur la Figure 17, les flèches indiquent les valeurs des niveaux de gris sélectionnés de manière à segmenter les différents matériaux. Le traitement et l'analyse d'images permet ensuite de retrouver précisément les limites de chaque volume de cristal afin de réaliser des analyses quantitatives précises : diamètre équivalent, surface, volume de chaque entité.

En conclusion, les techniques invasives sont peu à peu remplacées par de nouvelles techniques non invasives permettant l'observation de la microstructure des aliments congelés sans préparation et en maintenant des températures négatives. Les échantillons sont observés en entier et à froid de manière à introduire le moins d'artéfacts possible. C'est par exemple le cas avec la micro-tomographie à rayon X équipé d'un dispositif de maintien en froid. Cependant, cette méthode nécessite un traitement d'images important pour les exploiter. Dans l'objectif de valider ce traitement, les résultats obtenus sont comparés avec ceux obtenus par des méthodes invasives (MEB, microscopie), mais plus conventionnelles. Enfin, d'autres techniques existent afin d'obtenir des informations sur la teneur en cristaux de glace (Calorimétrie différentielle à balayage-DSC) et les tailles des cristaux (Mesure de la réflectance d'un faisceau focalisé-FBRM (Arellano et al., 2012)) sans pour autant les imager.

### **2.3 Facteurs influençant la cristallisation dans les produits alimentaires**

La taille, la forme et la localisation des cristaux de glace générés par la congélation des aliments sont considérées comme étant les facteurs les plus importants de la modification de la microstructure (Alizadeh et al., 2007; Boonsumrej et al., 2007; Kim et al., 2015; Muela et al., 2010). La microstructure des produits alimentaires concerne l'organisation au niveau microscopique de ses composants, elle a une influence sur les propriétés physiques, rhéologiques, texturales et sensorielles. Cette microstructure est plus ou moins modifiée au cours de la congélation selon les caractéristiques de la cristallisation. Nous verrons dans cette partie les différents facteurs pouvant influencer les caractéristiques de la cristallisation.

### 2.3.1 Effet de la vitesse de congélation sur la distribution de tailles, le nombre et la localisation des cristaux

Les caractéristiques des cristaux sont largement influencées par la structure cellulaire des produits alimentaires, par le type de tissus environnants (Kobayashi et al., 2015), par la concentration en solutés initialement présents dans les solutions aqueuses des aliments mais aussi par la vitesse de congélation (Kiani and Sun, 2011; Vicent et al., 2017). Ainsi, pour des vitesses de congélation similaires, la cristallisation sera différente selon le produit alimentaire considéré.

#### Effet de la vitesse de congélation sur la distribution de tailles et le nombre de cristaux

La vitesse de nucléation comme la vitesse de croissance des cristaux dépend de la vitesse de congélation (Bresson, 1973). Cependant, les variations des cinétiques de nucléation et de croissance cristalline en fonction de la température ne sont pas les mêmes comme l'illustre la Figure 18.

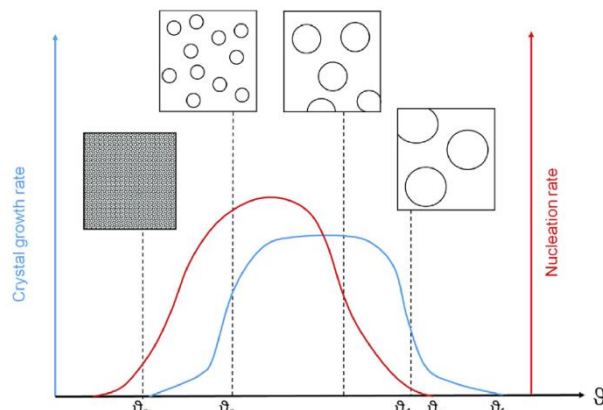


Figure 18 : Influence de la température sur les cinétiques de nucléation et de croissance cristalline (Leiter and Gaukel, 2016)

La Figure 18 indique que la cinétique de nucléation est proche de son maximum pour des températures plus faibles que la cinétique de croissance cristalline. Ainsi, si la température de sous-refroidissement est proche du maximum de la vitesse de nucléation, la nucléation sera rapide et formera de nombreux cristaux. Si la température de sous-refroidissement est trop basse (trempé dans l'azote liquide par exemple), la température est amenée quasi-instantanément en dessous de la zone de cristallisation (diagramme de phase) sans que la nucléation n'ait pu avoir lieu, la mobilité des molécules étant trop faible. En dessous de la température de transition vitreuse, la nucléation ne peut plus avoir lieu.

De plus, afin d'obtenir des distributions de tailles uniformes et réduites, la nucléation doit avoir lieu en même temps dans la totalité du produit, le sous-refroidissement doit donc être homogène dans le produit. Au contraire, si la nucléation a lieu pendant une période prolongée, elle mènera à des cristaux de tailles très différentes, les cristaux formés en premiers auront eu plus de temps pour croître que ceux formés en dernier.

Pour la cinétique de croissance cristalline, elle est maximisée pour des températures plus élevées que pour la cinétique de nucléation. L'abaissement de la température dans le produit



doit être suffisant pour permettre la dissipation de la chaleur latente de solidification mais la température ne doit pas être trop faible afin de garantir une mobilité suffisante des molécules d'eau. Si le produit est amené rapidement à de basses températures, la diffusivité de l'eau est suffisamment réduite pour limiter la croissance cristalline.

Ainsi, si la vitesse de refroidissement est lente, le système a plus de temps pour se mettre initialement à l'équilibre, le sous-refroidissement est faible (température de sous-refroidissement plus élevée), la vitesse de nucléation est lente, peu de cristaux sont formés alors que la vitesse de croissance cristalline reste élevée. Un nombre réduit de cristaux de grosses tailles et sur une large distribution sont formés. En revanche, si la vitesse de refroidissement est rapide, le sous-refroidissement est important, la nucléation est rapide mais la vitesse de croissance est faible, de nombreux petits cristaux sur une distribution étroite sont formés. Les interactions entre croissance et nucléation sont à l'origine de la distribution de tailles des cristaux.

L'influence des conditions opératoires de congélation sur la cristallisation décrite ci-dessus a été vérifiée expérimentalement dans de nombreuses publications. Une congélation rapide, c'est-à-dire un froid amené efficacement avec un débit d'air suffisamment élevé à une très faible température, assure la formation de nombreux petits cristaux plus ou moins arrondis (Kim et al., 2015; Muela et al., 2010). Au contraire, une congélation lente mène à de gros cristaux de forme irrégulière (Muela et al., 2010).

L'effet de la vitesse de congélation sur les caractéristiques des cristaux a été démontrée pour de nombreux produits comme les pâtes de boulangerie (Ban et al., 2016; Mousavi et al., 2005), les fruits (Vicent et al., 2017), la viande (Anese et al., 2012; Mousavi et al., 2007), le poisson (Kaale and Eikevik, 2013; Kobayashi et al., 2015). Ainsi, Kaale and Eikevik (2013) montrent que, pour du saumon, selon le procédé de congélation (« rapide » : -30 °C, « lent » : -20°C), la taille des cristaux varie respectivement de  $42 \pm 7 \mu\text{m}$  à  $55 \pm 3 \mu\text{m}$ .

Il a été également mis en évidence qu'au sein d'un même échantillon, pour divers types de produits alimentaires, la taille des cristaux varie de la surface vers le centre : ils sont plus petits à la surface et plus gros au centre en raison des différences de vitesse de congélation entre surface et cœur s'expliquant par la résistance élevée au transfert thermique de la matrice des produits alimentaires (Mousavi et al., 2005, 2007). Cet effet est d'autant plus marqué pour les aliments de grandes tailles.

#### Effet de la vitesse de congélation sur la localisation des cristaux

Les cristaux se forment préférentiellement dans le milieu extracellulaire car les concentrations en solutés y sont plus faibles que dans le milieu intracellulaire, les températures de solidification de l'eau y sont plus élevées (Leiter and Gaukel, 2016) et le sous-refroidissement nécessaire est moins important que dans le milieu intracellulaire. Ainsi, une congélation lente mène à de gros cristaux dans le milieu extracellulaire (Muela et al., 2010) alors qu'une congélation rapide assure la formation des cristaux à la fois dans le milieu intra et extracellulaire (Kim et al., 2015; Muela et al., 2010).

La Figure 19 montre des images obtenues par micro-tomographie à rayon X (Figure 19a) sur du thon congelé puis lyophilisé (Kobayashi et al., 2015) et des images en microscopie optique (Figure 19b) de viande congelée fixée puis observée à température ambiante (Anese et al., 2012) montrant les différentes cristallisations selon la vitesse de congélation.

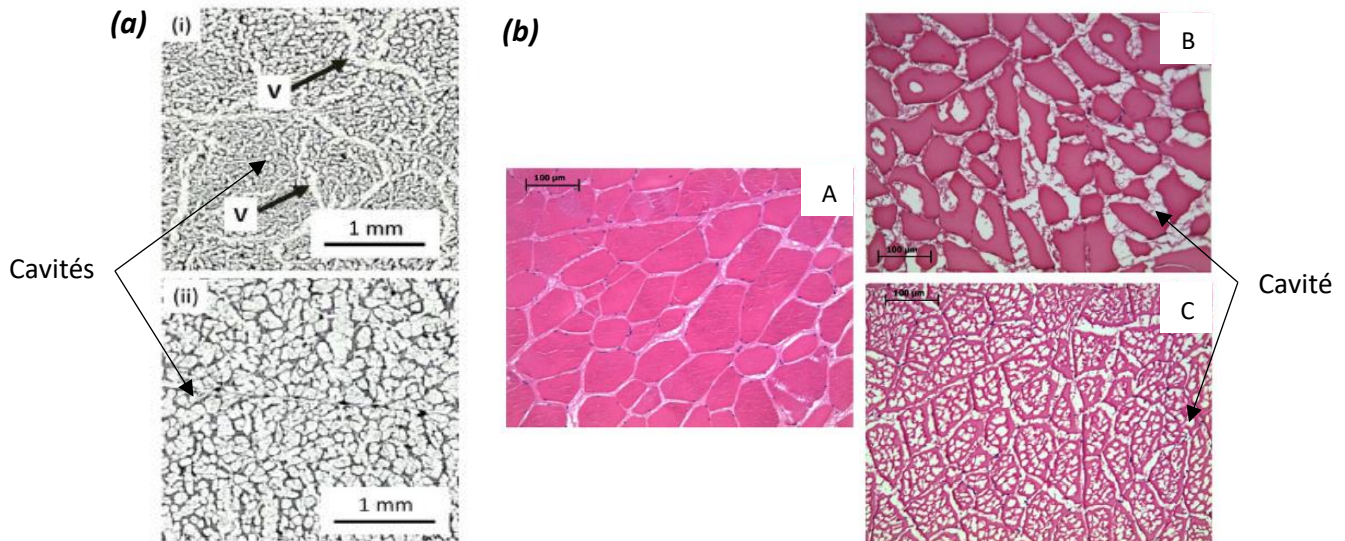


Figure 19 : Influence de la vitesse de congélation sur la cristallisation dans les aliments  
(a) Thon (micro-tomographie à rayon X) congelé (i) rapidement (congélateur à air pulsé,  $-40^{\circ}\text{C}/ 2 \text{ m s}^{-1}$ ) et (ii) lentement (congélateur à air statique,  $-15^{\circ}\text{C}$ ) (Kobayashi et al., 2015)  
(b) Viande (microscopie optique) congelée avec un procédé (B) mécanique, (C) cryogénique ((A), viande fraîche non congelée) (Anese et al., 2012)

La Figure 19 révèle des cavités (remplies par les cristaux avant lyophilisation) plus grandes dans le cas de la congélation lente. De plus, sur la Figure 19b, nous constatons que, dans le cas de la congélation mécanique (B), les cristaux de glace se sont formés dans le milieu extracellulaire contrairement à la surgélation cryogénique où nous observons de nombreux petits cristaux dans le milieu intracellulaire.

### 2.3.2 Facteurs d'influence de la morphologie des cristaux

La morphologie des cristaux (forme allongée en aiguilles, arrondies) dépend des conditions de formation de la glace mais aussi des caractéristiques des aliments en congélation (structure, solutés).

#### Les conditions de pression et température

La morphologie dépend des conditions de température et de pression sous lesquelles les cristaux sont formés. Il existe 9 structures cristallines polymorphiques connues (Petzold and Aguilera, 2009) chacune étant une structure stable à une température et une pression données comme illustré par la Figure 20.

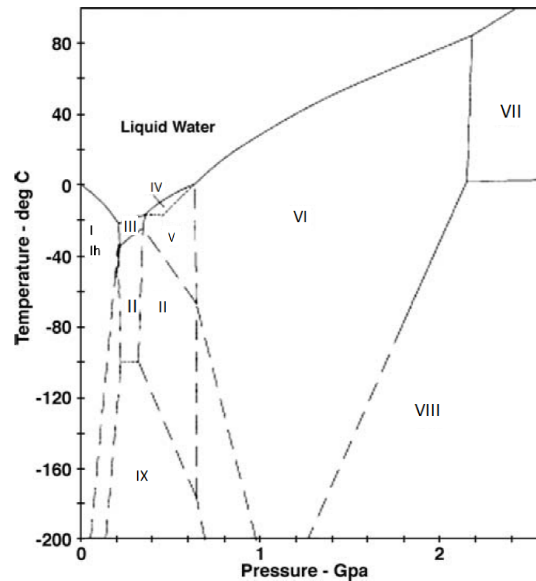


Figure 20 : Diagramme de phase de la glace (9 structures cristallines polymorphiques) (Petzold and Aguilera, 2009)

Dans les produits alimentaires, la glace Ih (et I, hexagonale) est souvent créée à pression atmosphérique. Son expansion importante peut engendrer des dommages sur les tissus dans le cas d'aliments cellulaires. Les glaces II à IX sont créées en augmentant la pression et présentent des densités plus élevées et donc une expansion moins importante ce qui est moins dommageable pour les tissus.

#### La concentration en solutés et la vitesse de congélation

La morphologie des cristaux dépend donc des conditions pression-température dans lesquelles ils sont formés mais aussi de la vitesse de croissance cristalline, de la concentration et de la nature des solutés présents dans la solution. En effet, d'une part, la vitesse de croissance est différente selon les faces du cristal ce qui influence sa forme finale. D'autre part, les cristaux de glace étant formés à partir d'eau pure, les solutés s'accumulent au niveau de l'interface liquide-solide avant de diffuser petit à petit vers la phase liquide résiduelle. Ce phénomène provoque la création d'une zone de surfusion près de la surface du cristal et d'instabilité de la surface cristalline en raison de la concentration importante des solutés. Cela est, par exemple, à l'origine de la structure en dendrites des cristaux de glace comme le montre la Figure 21.

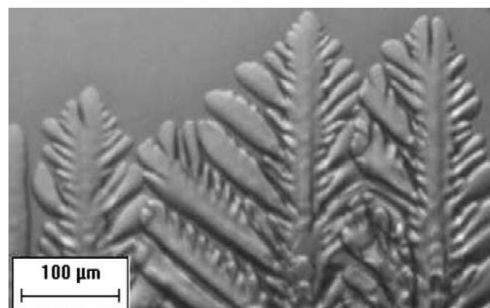


Figure 21 : Structure en dendrites des cristaux de glace (Petzold and Aguilera, 2009)

La structure des produits alimentaires

Enfin, la forme et l'orientation des cristaux dépendent fortement du type de tissu environnant (Vicent et al., 2017), de la présence de fibres notamment pour la viande et le poisson (orientation des cristaux dans le sens des fibres) et du sens du flux de chaleur (Kobayashi et al., 2015; Mousavi et al., 2007). Mousavi et al. (2007) ont ainsi démontré que, pour la viande, l'orientation des cristaux dépend principalement de l'orientation des fibres. Si la structure est uniforme et homogène, la forme des cristaux est davantage influencée par l'orientation du flux thermique. Ainsi, si la congélation est unidimensionnelle, une coupe du produit parallèle aux flux de chaleur montre une forme ovoïdale des cristaux et une coupe perpendiculaire, une forme plus régulière avec un arrangement proche d'une structure cellulaire.

*2.3.3 Effets de la cristallisation sur la structure des aliments congelés*

Les caractéristiques des cristaux peuvent expliquer les modifications de microstructure des produits alimentaires surgelés. Les différents types de cristallisation impliquent des conséquences à la fois physiques et chimiques plus ou moins importantes altérant la qualité des aliments.

Au niveau physique, des cristaux de grosses tailles et de forme allongée dans le milieu extracellulaire peuvent engendrer la rupture des parois cellulaires (ou membranes). A la décongélation, les cellules se vident de leur contenu liquide, c'est ce qui est appelé exsudat. La quantité d'exsudat est l'un des critères les plus importants de la qualité de la congélation et de la préservation de la microstructure (Anese et al., 2012; Kim et al., 2015; Muela et al., 2010; Ngapo et al., 1999a; Redmond et al., 2002). De plus, la cristallisation de l'eau dans le milieu extracellulaire implique l'augmentation de la concentration en solutés dans ce milieu (cryo-concentration), provoquant alors une déshydratation des cellules par osmose, on parle de perte de turgescence à la décongélation, ceci se traduit par des modifications texturales et également par une perte en eau.

Pour ce qui est des dégradations chimiques, il en existe trois types principaux : l'oxydation des lipides, la dénaturation des protéines et le brunissement enzymatique. L'augmentation de la concentration en solutés dans le milieu intracellulaire, due aux phénomènes abordés précédemment, accélère certaines réactions biochimiques comme l'oxydation des lipides. La dénaturation des protéines correspond à la désorganisation de sa structure spatiale en raison de l'abaissement de la température ou de modifications de pH. La vitesse de congélation réduit significativement l'oxydation des lipides (Vallet et al., 1989) et la dénaturation des protéines (Boonsumrej et al., 2007; Kim et al., 2015). Dans le cas de la viande, l'oxydation des lipides et la dégradation des protéines sont deux critères importants de la qualité de la congélation du produit car ils ont un rôle sur la tendreté de la viande à la décongélation (Kim et al., 2015; Muela et al., 2010). Enfin, le brunissement enzymatique est dû au fait que certaines enzymes restent actives malgré la diminution de température, les réactions biochimiques ne sont pas complètement stoppées dans le produit congelé (Bresson, 1973). De plus, la rupture des membranes cellulaires dans le cas de certaines congélations lentes

provoque la mise en contact des enzymes avec leur substrat. Le blanchiment préalable des fruits et légumes permet l'inactivation de ces enzymes et contribue à la destruction des micro-organismes avant la congélation. D'autres effets peuvent résulter de la congélation comme la dégradation des pigments (Ottestad et al., 2011) ou encore la dégradation des vitamines (Redmond et al., 2002).

### 3. Modélisation de la cristallisation

#### 3.1 Vitesse de nucléation

Nous verrons principalement les méthodes de prédiction de la vitesse de nucléation primaire homogène et hétérogène. La nucléation secondaire étant très peu probable dans les produits alimentaires solides, nous ne l'aborderons pas dans cette étude.

##### 3.1.1 Nucléation primaire

La vitesse de nucléation ( $J$ ) est définie comme le nombre de nuclei stables formés par unité de temps et de volume. Elle peut être modélisée par la relation d'Arrhenius exprimée avec l'Equation (43) (Hartel, 2001; Kiani and Sun, 2011; Leiter and Gaukel, 2016).

$$J = A \exp\left(\frac{-\Delta G_c}{k(T+273,15)}\right) \quad (43)$$

$k$  est la constante de Boltzmann ( $k=1.3806 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ ),  $A$  est un paramètre indiquant la fréquence de collision des molécules.  $\Delta G_c$  est la variation d'énergie lorsque l'arrangement de cristal a atteint le rayon critique, elle est calculée grâce à l'Equation (44).

$$\Delta G_c = \frac{16\pi\gamma^3 V_m^2 (T_{if} + 273,15)^2}{3\Delta H_f^2 (T_{if} - T)^2} \quad (44)$$

La vitesse de nucléation primaire peut ainsi être directement exprimée en fonction du degré de sous-refroidissement grâce à l'Equation (45).

$$J = A \exp\left(\frac{16\pi\gamma^3 V_m^2 (T_{if} + 273,15)^2}{3k(T + 273,15)\Delta H_f^2 (T_{if} - T)^2}\right) \quad (45)$$

##### 3.1.2 Nucléation primaire hétérogène

La nucléation primaire homogène qui est spontanée est rare, la nucléation hétérogène amorcée par une particule étrangère est plus courante. Ces sites de nucléation privilégiés orientent l'arrangement des molécules de telle manière que l'énergie nécessaire à la formation d'un nucleus est réduite. Pour estimer la vitesse de nucléation hétérogène, l'expression de la vitesse de nucléation homogène est modifiée. Dans l'Equation (43),  $\Delta G_c$  est remplacé par  $\Delta G_c'$  qui est l'énergie critique nécessaire pour la nucléation hétérogène.  $\Delta G_c'$  est proportionnel à  $\Delta G_c$ . Le coefficient de proportionnalité est fonction des interactions entre le solide étranger (site de nucléation), l'arrangement de molécules d'eau et le reste de la solution.

#### 3.2 Vitesse de croissance cristalline

Il existe trois théories principales pour prédire la croissance cristalline (Hartel, 2001; Kiani and Sun, 2011), elles correspondent à la prédominance d'un des trois mécanismes de la croissance cristalline présentés dans la section 1.2 (transferts de matière, mécanismes d'incorporation des molécules à la surface du cristal et transfert thermique) :

- La théorie du transfert de matière est utilisée lorsque la diffusion des molécules est limitante pour la croissance des cristaux. La force motrice de croissance des cristaux est alors la différence de concentration en solutés à la surface du cristal ( $C_{surf}$ ) et dans le reste de la solution non congelée ( $C_{sol}$ ). La vitesse de croissance cristalline  $G$  ( $m s^{-1}$ ) est alors décrite par l'Equation (46).

$$G = k_d k_1 (C_{sol} - C_{surf}) \quad (46)$$

$k_1 = 2/\rho_g$  pour des cristaux de glace sphériques,  $k_d$  est le coefficient de transfert de masse ( $m^2 s^{-1}$ ).

- La théorie de la surface d'incorporation est valide lorsque la croissance cristalline dépend exclusivement de la réorganisation des molécules au voisinage de la surface cristalline (couche d'adsorption) et de la présence de sites d'incorporation au cristal.
- La théorie du transfert thermique limitant met en évidence que la vitesse de dissipation de la chaleur latente de solidification contrôle la croissance cristalline. Il existe donc un gradient de température entre la surface du cristal et son milieu environnant qui est la force motrice de la dissipation de la chaleur de solidification.

Lorsque la croissance cristalline est contrôlée par plusieurs mécanismes, des modèles empiriques sont utilisés afin de corréliser directement la vitesse de croissance au sous-refroidissement (Equation (47)).

$$G = B(T_{if} - T)^n \quad (47)$$

$B$  est le coefficient de croissance cristalline ( $m s^{-1} K^{-n}$ ),  $B$  dépend de la vitesse d'évacuation de la chaleur mais aussi des propriétés thermo-physiques du système.  $n$  est un paramètre dépendant des mécanismes de croissance, généralement  $n$  est supérieur à 1 dans le cas de la cristallisation de glace car plusieurs mécanismes entrent en jeu.

La vitesse de croissance cristalline n'est pas la même pour l'ensemble du cristal, elle dépend de ses faces en raison de leur énergie de surface différente.

### 3.3 Tailles des cristaux

#### 3.3.1 Diamètre moyen des cristaux

La prédiction de la taille des cristaux de glace et la mise en évidence d'un lien entre tailles de cristaux et paramètres de congélation est un axe d'étude important. Il existe deux approches principales pour la prédiction de la taille des cristaux (Kiani and Sun, 2011) rejoignant les théories de vitesses de croissance cristalline décrites dans la section 3.2 :

- **Approche n°1** : la taille des cristaux est principalement liée à la vitesse de refroidissement et donc des transferts d'énergie. Le temps caractéristique de congélation ( $t_c$ ) est défini, dans le cas de produits alimentaires, comme le temps nécessaire pour passer de  $-1$  à  $-8^\circ C$ . Des expressions de prédiction du diamètre moyen des cristaux ( $D$  en m) sont proposées en fonction de ce temps caractéristique ou de la

vitesse de congélation ( $dT/dt$ ) comme celles proposées par Bevilacqua and Zaritzky (1980) (Equation (48)) et par Bald (1991) (Equation(49)).

$$D=a+b \ln(t_c) \quad (48)$$

a et b sont des constantes de régression

$$D=m \left( \frac{dT}{dt} \right)^{-n} \quad (49)$$

m et n sont des constantes

- **Approche n°2** : la taille des cristaux est exclusivement liée au transfert de l'eau liquide. La modélisation consiste à exprimer le temps nécessaire ( $t$ ) aux cristaux pour croître jusqu'à un diamètre moyen  $D$  en fonction de la diffusivité des molécules d'eau (Equation (50)).

$$t = \frac{D^2}{D_w} \quad (50)$$

Enfin, d'autres modèles ont été développés afin de relier la taille des cristaux à la position du front de congélation  $P$  et prend en compte à la fois le transfert de matière et le transfert thermique (Equation (51)).

$$D \approx P \sqrt{\frac{16\Delta T D_w}{\alpha(T_{if} - T_a)}} \quad (51)$$

$\Delta T$  est le sous-refroidissement maximal,  $\alpha$  est la diffusivité thermique.

Ces approches permettent de déterminer un diamètre moyen de cristaux en faisant l'hypothèse qu'ils sont sphériques. Cependant, les tailles des cristaux ne sont pas uniformes dans un produit alimentaire, il existe une distribution de tailles. Afin de la déterminer, d'autres approches existent comme la méthode des bilans de population.

### 3.3.2 Distribution de tailles de cristaux

L'approche par bilan de population permet de prédire non plus un diamètre moyen mais une distribution de tailles des cristaux de glace à partir d'un écart à l'équilibre thermodynamique, ce qui se rapproche davantage de la réalité. Développée par Randolph and Larson (1988), cette méthode définit une fonction  $\psi(L,t)$  correspondant à la densité de population de cristaux de taille  $L$  à l'instant  $t$ . Le bilan de population s'exprime sous la forme d'une équation différentielle non linéaire (Equation (52)).

$$\frac{\partial \psi(L,t)}{\partial t} = - \frac{\partial G \psi(L,t)}{\partial L} + N(L) + E(L) \quad (52)$$

$\psi(L,t)dL$  est le nombre de cristaux dont la taille est comprise entre  $L$  et  $L+dL$  par unité de volume à l'instant  $t$ . A  $dL$  près, le terme de gauche de l'Equation (52) représente l'évolution du nombre de cristaux dont la taille est comprise entre  $L$  et  $L+dL$  pendant l'intervalle de temps



$dt$ . Le premier terme de droite représente le flux de cristaux entrant et sortant de la classe de taille considérée (de  $L$  à  $L+dL$ ) en raison de la vitesse de croissance  $G$ . Les termes  $N$  et  $E$  représentent respectivement la vitesse de nucléation et le bilan net lié à la fracture des cristaux pour la classe de taille considérée. Les termes  $G$ ,  $N$  et  $E$  dépendent de l'écart à l'équilibre, c'est à dire, la différence entre la température locale et la température de saturation correspondant à la concentration locale en soluté dans la phase liquide (par le biais de la courbe du liquidus).

Lorsque la solution est homogène en température et en concentration et que la croissance cristalline est considérée dans une seule direction et est indépendante de la taille des cristaux, la résolution de cette équation peut se faire analytiquement. Pour des cas plus complexes mais plus réalistes où la solution ne peut pas être considérée homogène en température et en concentration, les équations d'écoulement, de transfert thermique et de bilan de population sont couplées. La résolution de l'équation de bilan de population nécessite alors d'utiliser des méthodes de résolution numériques : la méthode des classes ou la méthode des moments.

La méthode des classes consiste à discrétiser la distribution de tailles de cristaux en  $N$  classes, chaque classe contenant les cristaux de taille  $L$  à  $L+\Delta L$ . Le bilan de population est alors écrit pour chacune des classes. La difficulté de cette méthode est de déterminer un nombre de classes de tailles de cristaux suffisant afin que les résultats obtenus ne dépendent pas de ce paramètre. Cette méthode a été utilisée par Arellano et al. (2013) pour prédire la cristallisation de sorbet dans un échangeur de chaleur à surface raclée

La méthode des moments est une méthode alternative pour la résolution de l'équation de bilan de population. Elle la transforme en un ensemble d'équations différentielles menant à un modèle réduit mais plus facile à implémenter informatiquement et industriellement. En fonction du nombre de moments et donc d'informations demandées, il est possible de reconstruire la distribution complète de taille comme celle obtenue par la méthode des classes. La plupart des études considèrent les quatre premiers moments (Wei and Garside, 1997), à savoir : le nombre total de cristaux, la taille moyenne, la surface totale et la fraction volumique. Cette méthode a notamment été utilisée pour prédire la cristallisation dans un procédé en continu de fabrication de sorbet (Gonzalez-Ramirez et al., 2011; Ramirez et al., 2013). Casenave et al. (2012) et Casenave et al. (2014) s'en sont servi afin de contrôler et adapter les conditions opératoires des échangeurs dédiés à la fabrication de crèmes glacées dans l'objectif d'optimiser leur qualité (viscosité et texture) en sortie d'échangeur .

Cette méthode permet de prendre en compte les phénomènes physiques qui ont lieu lors de la cristallisation, à condition de bien caractériser les fonctions de vitesse de croissance, nucléation et "fracture" des cristaux.

Enfin, van der Sman (2016) a développé un modèle 2D qui décrit explicitement la cristallisation de l'eau dans une solution sucrée pendant la congélation grâce à la méthode des champs de phase (Phase field method) basée sur la thermodynamique des interfaces et des cinétiques de diffusion (eau, sucre). Cette méthode mathématique est utilisée pour la

résolution de problèmes à interfaces mobiles comme la solidification afin de lisser les transitions de phase (liquide-solide par exemple). van der Sman (2016) fait l'hypothèse d'une part, de la cristallisation de l'eau pure et, d'autre part, de l'apparition d'une phase cryo-concentrée. Ainsi le modèle de croissance développé prend en compte que la concentration en sucre dans la solution résiduelle à proximité d'un cristal de glace est nettement plus élevée que la concentration moyenne dans la solution. Cela inhibe la croissance cristalline entre deux cristaux proches. La Figure 22, tirée de la publication, montre les résultats de cristallisation obtenus avec le modèle de champs de phase pour trois vitesses de congélation différentes (lente, moyenne et rapide).

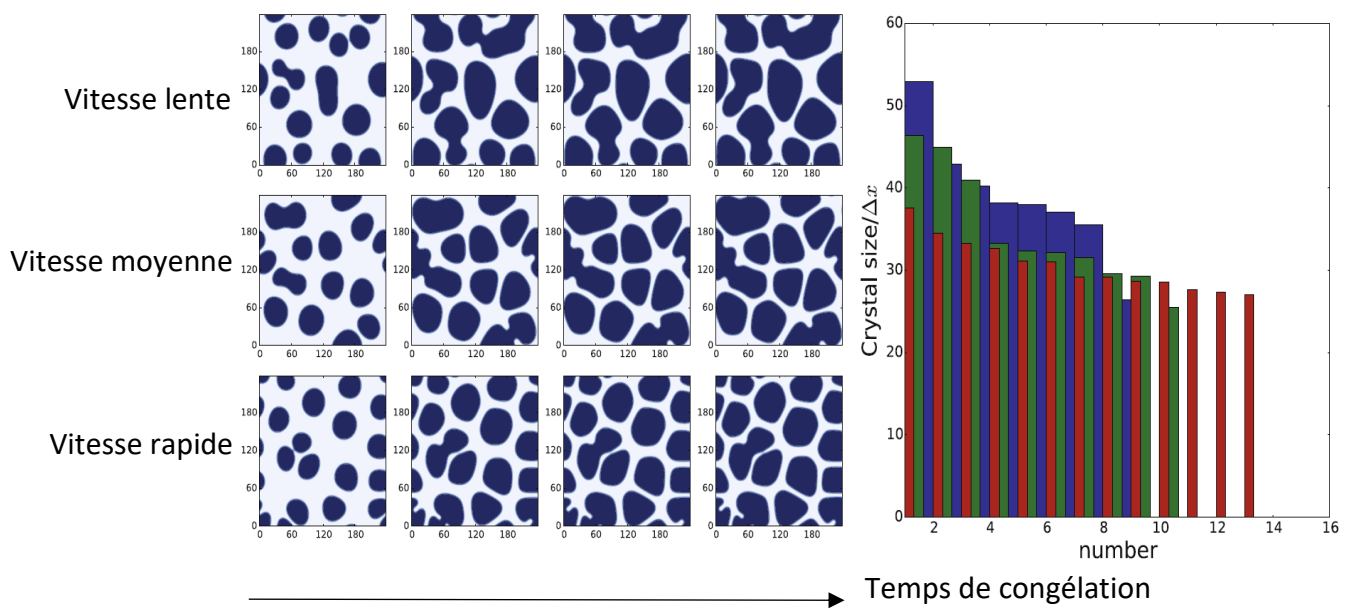


Figure 22 : Prédiction de l'influence de la vitesse de congélation sur la croissance cristalline. Sur le diagramme, la congélation lente est représentée en bleu, moyenne en vert et rapide en rouge (van der Sman, 2016).

La Figure 22 indique que la morphologie des cristaux est déterminée au tout début de la croissance et qu'une congélation rapide mène à une distribution plus uniforme avec des cristaux de plus petites tailles par rapport à une congélation lente.

Grâce à ce modèle simulatif, au plus près de la réalité, les mécanismes de nucléation et de croissance cristalline, il a été possible de mettre en évidence l'influence de la vitesse de cristallisation sur la taille des cristaux de glace. Ce modèle pourra être amélioré afin d'inclure, par exemple, les mécanismes de nucléation hétérogènes largement présents pendant la congélation de produits alimentaires et de prendre en compte les gradients de températures (entre le cœur et la surface de l'aliment).

De nombreux modèles ont été proposés afin de représenter et prédire les deux mécanismes principaux de la cristallisation : la nucléation et la croissance cristalline. Ils donnent de bonnes estimations sur le nombre et la taille des cristaux de glace dans les solutions mais ne permettent pas de prendre en compte les caractéristiques des produits alimentaires qui ont un effet sur la cristallisation comme la présence des cellules, des tissus et de solutés particuliers.

#### 4. Conclusion

En conclusion, la forme, le nombre, la distribution de tailles et la localisation des cristaux sont largement déterminés par la vitesse de congélation, par la nature, la concentration des solutés et par la microstructure du produit (cellules, fibres). De plus, la structure cristalline, une fois créée, continue d'évoluer notamment au sein des produits surgelés pendant leur stockage si la température de transition vitreuse n'est pas atteinte. En effet, la structure cristalline se réorganise afin de minimiser l'énergie de surface grâce à la recristallisation (Pham, 2006).

Afin d'observer la cristallisation dans les produits alimentaires, des méthodes non invasives remplacent petit à petit des méthodes invasives telle que la microscopie. Ces méthodes, en plus de réduire la préparation nécessaire avant observation et donc l'introduction d'artéfacts, autorisent une reconstruction 3D des volumes observés. Les analyses sur les caractéristiques des cristaux sont faites sur l'ensemble de leur volume et non pas seulement sur un plan d'observation 2D, augmentant la fiabilité et la précision des résultats. Pour répondre à notre problématique, nous adapterons la méthode d'observation par micro-tomographie à rayon X sur de la viande hachée de bœuf (5 % matière grasse) à l'état congelé. Cette méthode n'a jamais été appliquée à ce type de produit pour lequel nous n'avons pas trouvé de données sur la cristallisation après congélation en conditions cryogéniques. Des méthodes plus conventionnelles seront utilisées afin d'appuyer notre étude d'un point de vue qualitatif et comparer les résultats obtenus.

Enfin, la modélisation de la cristallisation est basée, la plupart du temps, sur la prédiction, dans tout le système ou dans un volume élémentaire représentatif de la distribution de tailles des cristaux par bilan de population. Ces modèles ne considèrent pas l'équilibre thermodynamique local : la nucléation et la croissance cristalline sont fonction de l'écart à l'équilibre. Mais, la modélisation ne se fait pas à l'échelle des transferts au niveau du cristal. L'approche « phase field method » récemment utilisée par van der Sman (2016) pour la congélation d'une solution sucrée considère la modélisation à l'échelle du cristal. Elle prend en compte les équations de transfert thermique et de matière (solutés et eau) séparément pour chaque phase et utilise la méthode des champs de phase pour la résolution des équations à l'interface des phases (solide-liquide). Cependant, le modèle de van der Sman (2016) ne concerne qu'un petit volume. Pour répondre à notre problématique, nous chercherons également à développer un modèle à l'échelle du cristal afin de comprendre au moins qualitativement l'influence des différents paramètres (notamment la température de congélation) sur la taille des cristaux formés sur une certaine épaisseur de produit.



## **Chapitre 2 : Etude expérimentale et modélisation de la déshydratation d'aliments pendant la congélation**



## **Chapitre 2 : Etude expérimentale et modélisation de la déshydratation d'aliments pendant la congélation**

### **Partie 1 : Etude expérimentale de la déshydratation d'un aliment modèle (gel de méthyl-cellulose) pendant la congélation**

#### **1. Introduction et objectifs de l'étude**

Cette étude a été réalisée autour de trois objectifs principaux.

Le premier objectif était le développement d'un pilote expérimental pour la mesure de la perte de masse des aliments pendant leur congélation.

Une fois le dispositif expérimental conçu et construit, il a été installé au Campus Innovation Paris-Air Liquide. Le deuxième objectif a alors été la mise en service de cette armoire de surgélation.

Enfin, l'objectif final était la réalisation de campagnes de mesures de durées de congélation et de pertes de masse pour différentes conditions opératoires et produits.

#### **2. Principaux résultats**

Le dispositif expérimental a été développé sous la forme d'une armoire de surgélation répondant à un cahier des charges précis (confidentiel) et adapté à notre problématique. Le premier critère était la gamme de fonctionnement en température et vitesse d'écoulement du fluide froid dans l'enceinte ainsi que son contrôle précis. Le même dispositif devait être capable de simuler des conditions de congélateur mécanique et de surgélateur cryogénique afin de comparer les pertes de masse à des températures très différentes mais dans des conditions d'écoulement similaires. Pour des questions de reproductibilité et de répétabilité, le deuxième critère concernait l'homogénéité de l'écoulement de l'air au niveau de la zone où les échantillons étaient placés pendant les mesures, l'écoulement devait y être établi et le plus homogène possible. Ce dispositif devait permettre d'introduire les échantillons une fois le régime permanent établi tout en limitant les perturbations. Enfin, la mesure de la masse des échantillons devait se faire tout en les conservant dans l'enceinte froide. Plusieurs entreprises ont été contactées afin de répondre à ce cahier des charges.

La mise en service de l'armoire de surgélation a mené à de nombreux réglages (emplacement des grilles perforées, orientation des ailettes, réglages des PID) afin de garantir et valider la stabilité et l'homogénéité des conditions opératoires (température, vitesse d'écoulement et coefficient de transfert de chaleur convectif).

Enfin, les expérimentations à proprement dites ont été réalisées sur un aliment modèle, le gel de méthyl-cellulose (Tylose®) dans un premier temps. Ce produit, dont la composition et la structure sont homogènes et constantes, permettait de vérifier la répétabilité de nos mesures. Par ailleurs, il est couramment utilisé comme produit alimentaire modèle par sa composition

riche en eau et ses caractéristiques thermiques proches de celles des aliments et notamment des produits carnés. Dans un deuxième temps, une étude similaire a été menée sur de la viande hachée de bœuf à 5 % de matière grasse (résultats confidentiels). Au total 7 conditions opératoires ont été étudiées et pour les essais sur la Tylose®, différentes températures initiales du produit, états de surface et « porosité » ont été considérés.

Quel que soit le produit, la campagne expérimentale a donné des résultats répétables en terme de durée de congélation et perte de masse que ce soit pour des conditions de congélation mécanique ou cryogénique. L'influence des conditions opératoires et des caractéristiques du produit a clairement été mise en évidence. Enfin, les cinétiques de température de surface des produits ont été reliées au flux de vaporisation pendant la congélation ce qui a permis de montrer la cohérence des résultats expérimentaux.

### **3. Perspectives**

Le dispositif développé qui assure des conditions opératoires stables, homogènes et maîtrisées pourra être utilisé afin de réaliser des campagnes expérimentales (cinétiques de température et de perte de masse) pour d'autres conditions opératoires mais aussi d'autres produits (pour une demande client particulière par exemple).

L'hygrométrie n'est pas contrôlée dans l'armoire de surgélation car une injection d'azote est utilisée pour la régulation de la température. Nous considérons donc qu'il n'y pas de vapeur d'eau dans l'atmosphère gazeuse de l'enceinte, d'où une humidité relative nulle. La mise en place d'un contrôle de l'humidité relative notamment pour les conditions opératoires de congélation mécanique pourrait être intéressante pour se rapprocher davantage des conditions réelles pour lesquelles de l'air froid humide est utilisé.

### **4. Article soumis à International Journal of Refrigeration :**

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



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

**Violette MULOT<sup>(a,b,c)</sup>, Hayat BENKHELIFA<sup>(a,b)</sup>, Didier PATHIER<sup>(c)</sup>,  
Fatou-Toutie NDOYE<sup>(a)</sup>, Denis FLICK<sup>(a,b)</sup>**

<sup>(a)</sup>IRSTEA, Génie des Procédés Frigorifiques (GPAN)  
Antony, F-92160, France, violette.mulot@irstea.fr, +33 1 40 96 65 48

<sup>(b)</sup>AgroParisTech, Inra, Université Paris-Saclay,  
UMR Ingénierie, Procédés, Aliments (GENIAL)  
Massy, F-91300, France

<sup>(c)</sup>Air Liquide, Paris Innovation Campus  
Jouy-en-Josas, F-78350, France

### ABSTRACT

The freezing of unpackaged foods induces water loss due to interactions with the surrounding medium. The weight loss resulting from this dehydration is up to 6 % according to the product and the freezing process. Food dehydration was studied for various operating conditions from mechanical to cryogenic ones with the same freezing device using Tylose as a food model material. The dehydration was studied for several surface states (smooth or streaked surface) and product porosities (full or perforated plates). It was found that weight loss is estimated with a good reproducibility in the developed freezer. The influence of freezing operating conditions and product characteristics on weight loss were clearly pointed out. From these results, weight loss could be related to the surface temperature evolution. In any case, these results confirm that to limit the weight loss, it is essential to decrease as quickly as possible the surface temperature of the product.

Keywords: Food dehydration; Weight loss; Freezing cabinet; Freezing; Cryogenic.

### 1. INTRODUCTION

Freezing is widely used for preservation in the food industry because it guarantees long preservation with relatively low impact on product quality. Two types of transfers occur during the freezing of unwrapped products:

- Heat transfer: the product in contact with cold air releases energy to the surrounding environment. This leads to a temperature gradient in the product inducing a heat transfer from its core to its surface and phase change (water crystallization) until reaching thermal equilibrium.
- Water transfer: the water vapor concentration in the surrounding air is lower than the water vapor concentration in the air in equilibrium with the product surface. Thus, a water transfer occurs between the product and its surroundings. As for heat transfer, a water concentration gradient appears in the product inducing a water transfer from its core to its surface and then to its surroundings. During the pre-cooling stage, water

evaporates from the surface. When ice is formed, it sublimates from the surface causing the emergence of a dehydrated layer.

Dehydration during freezing implies a loss of quality especially within the dehydrated layer but also weight loss which means financial losses for industrials. Dehydration is strongly influenced by the product type, its initial temperature and the freezing process.

To predict weight loss in food during freezing, numerical solving of heat and mass transfer equations led to several models (Andreasen, 2009; Campanone et al., 2005; Campañone et al., 1998; Pham, 2006; Pham and Willix, 1984; Rouaud and Pham, 2012; Tocci and Mascheroni, 1995b). From these numerical models, simplified ones were also proposed (Campañone et al., 2001). All these models are valuable decision tools for selecting one technology (characterized by its range of temperature and air velocity) relatively to another in order to freeze a given product and limit its weight loss.

Models were validated and enriched with experimental data of freezing time and weight loss during freezing which help to better understand transfer phenomena. Meat and fish products were widely studied (Boonsumrej et al., 2007; Bustabad, 1999; Campanone et al., 2002; Espinoza Rodezno et al., 2013; Lambrinos and Aguirre-Puente, 2003; Pham and Willix, 1984). Few studies focus on highly porous products like pre-baked bread (Hamdami et al., 2004a, 2004b).

For these experimental studies, usually, a given product was placed in a freezer where the temperature and air velocity were controlled and measured. Air relative humidity was sometimes also measured but not controlled. Temperature in the product was measured during freezing and the product was weighed before and after freezing or sometimes during freezing (Campanone et al., 2002). Most of the time, studies also took into account weight loss during the storage of the frozen products.

These studies highlight the fact that the product weight loss is closely linked to the freezing rate. Most of them compare freezing rates in the mechanical freezing field: air temperature between  $-15^{\circ}\text{C}$  and  $-50^{\circ}\text{C}$  and air velocity between 0 and  $5\text{ m s}^{-1}$ . The air temperature has a high impact on weight loss whereas air velocity does not greatly influence it. A lower air temperature decreases the weight loss.

Few studies differentiate the two main categories of freezing processes: mechanical freezing and cryogenic freezing (Boonsumrej et al., 2007; Espinoza Rodezno et al., 2013; Rouaud and Pham, 2012). Mechanical freezing relates to slower freezing rates than cryogenic one. Indeed, cryogenic freezing allows reaching very low temperature ( $-78.5^{\circ}\text{C}$  with  $\text{CO}_2$  and  $-195.8^{\circ}\text{C}$  with nitrogen) and fast freezing rates. Boonsumrej et al. (2007) used  $\text{CO}_2$  cryogenic freezing with a cabinet temperature of  $-59^{\circ}\text{C}$ . Only Espinoza Rodezno et al. (2013) used nitrogen injection that allowed reaching cryogenic temperatures from  $-70^{\circ}\text{C}$  to  $-100^{\circ}\text{C}$ . Nevertheless, both studies used two different types of technologies to study respectively mechanical and cryogenic freezing. Moreover, the sample was taken out of the freezer to perform the weighing at the end of freezing, thus causing high mass variation.

The aim of the present work is to study the food dehydration during freezing in mechanical and cryogenic freezing conditions. For this, a reliable laboratory scale freezing cabinet was developed to study the total weight loss but also the variation of weight loss with time during the freezing process. It is able to simulate both mechanical and cryogenic freezing conditions in terms of temperature (using liquid nitrogen) and flow velocity. The product is weighed directly in the cold medium during freezing without taking it out of the freezing cabinet. This study presents experiments with Tylose (constant formula of water and methylcellulose) and the dehydration is studied for several food characteristics: the effect of the surface state by using smooth or streaked surface, the effect of the product porosity by using full plates or perforated plates and the effect of the initial temperature. Core temperature, surface temperature and total weight loss results are presented for different freezing conditions in mechanical and cryogenic freezing fields.

## 2. MATERIALS AND METHODS

### 2.1. Freezing equipment

A freezing cabinet was developed to recreate both mechanical and cryogenic freezing conditions in terms of temperature and gas flow velocity. Figure 23 presents the operating diagram of this designed freezer. Temperature is adjustable from room temperature to  $-100^{\circ}\text{C}$  using a nitrogen injection coupled with a temperature measurement with a Pt100. The gas flow velocity is adjustable from 0 to  $9\text{ m s}^{-1}$  thanks to a variable frequency fan connected to a differential pressure measurement with a Pitot tube.

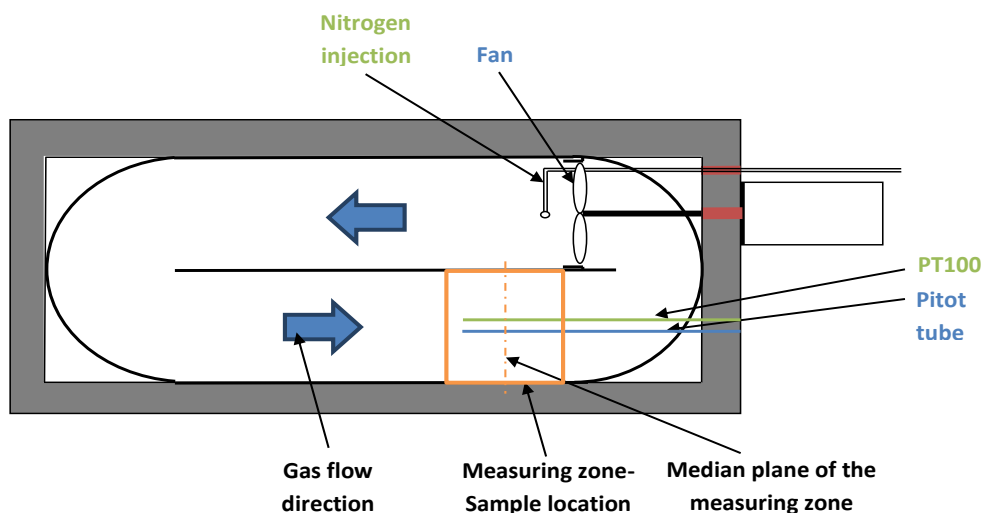


Figure 23 : Operating diagram of the freezing cabinet-Top view

A cold gas flow over a length of 2.8 m is obtained with the designed freezing cabinet. Samples are located in the measuring zone (Figure 23) during experiments. This zone is as far as possible over-the gas flow length to get a well-established and uniform flow (temperatures and velocities). Some meshes were added before and after the measuring zone to homogenize this flow.

As liquid nitrogen is injected for the temperature control, there is no humidity in the freezing cabinet and relative humidity is close to 0.

## 2.2. Freezing cabinet characterization

Gas flow velocity, temperature, and heat transfer coefficient were measured in the measuring zone of the freezing cabinet in order to check their uniformity near sample locations. For these measurements, no sample was placed in the measuring zone.

### 2.2.1. Gas flow velocity

First, gas flow velocity was measured in the median plane of the measuring zone (Figure 1). A mapping was made to cover the entire width and height of this flow section with 30 measuring points, this mapping is presented on Figure 24.

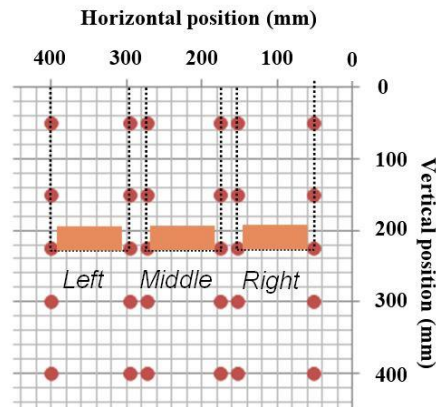


Figure 24 : Mapping of the median plane of the measuring zone for flow velocity measurements

Flow velocity measurements were carried out at 20°C with a hot-wire anemometer (0-50 m s<sup>-1</sup>, Velocicalc<sup>®</sup>, 9565). For each measuring point, 3 velocity readings were made. The fan motor was adjusted at its maximum rotational speed during all these measurements in order to verify the velocity uniformity and stability over time in the worst case.

### 2.2.2. Temperature

Then, temperature measurements were made in the median plane of the measuring zone at mid-height position, 3 equidistant calibrated type-T thermocouples (precision 0.1°C) were placed across the width of the flow section, on the left, on the middle and on the right position. For these measurements, flow velocity was fixed at 3.5 m s<sup>-1</sup> and four temperatures were checked: 0°C, -30°C, -50°C and -100°C (whole temperature range of the freezing cabinet). Temperature was recorded for 360 s after stabilization of the freezing cabinet.

### 2.2.3. Heat transfer coefficient

Finally, convective heat transfer coefficients (HTC) were measured at mid-height position in the median plane of the measuring zone. For these measurements, three equidistant devices

were placed along the width of the flow section (left, middle and right position). The devices are composed of a copper plate (50×50 mm) which is heated by an electrical resistance and insulated underneath. For each one, two type-T thermocouples measure the temperature of the copper surface and the gas temperature above it. A programmable controller performs temperature recording and flux calculation (Eckert and Goldstein, 1976).

Three flow velocities were studied: 4.2, 6.6 and 8.4 m s<sup>-1</sup>, temperature was set at 15°C. Heat transfer coefficients were recorded for 120 s once the freezing cabinet was stabilized.

### 2.3. Samples, sample temperature and sample weight

#### 2.3.1. Sample preparation

To study food dehydration during freezing, Tylose plates (23 % methylcellulose, 76.4 % water and 0.5 % sodium chloride) were used as a model material (length=80 mm, width=45 mm, thickness=18 mm, mass=70.7-73.8 g). Their lateral faces were insulated with 1-cm-thickness (e) expanded polystyrene ( $\lambda_p=0.033 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) in order to consider quite only 1D heat and mass transfers. The lateral conductance, can be estimated from the lateral area of the product ( $S_{lateral}$ ), the convective heat transfer coefficient (HTC) and the insulation thermal resistance:  $\frac{S_{lateral}}{\frac{1}{HTC} + \frac{e}{\lambda_p}}$ . The conductance through the upper and lower surface ( $S_{upper/lower}$ ) is :  $S_{upper/lower} HTC$ .

Since for the measured HTC values, the lateral conductance is less than 4 % of the upper/lower conductance, the lateral heat flux should be very low compared to the upper/lower ones. Using the chart proposed by Cleland et al. (1994), it was also found that the difference of freezing time with the ideal 1D case should be less than 4 %. Three types of Tylose plate and surface state were studied (Figure 25): full plates with smooth surfaces (Figure 25a, initial temperature  $T_i=20^\circ\text{C}$  and  $T_i=5^\circ\text{C}$ ), full plates with streaked surfaces (Figure 25b, initial temperature  $T_i=20^\circ\text{C}$ ) and perforated plates with smooth surfaces (Figure 25c, initial temperature  $T_i=20^\circ\text{C}$ ).

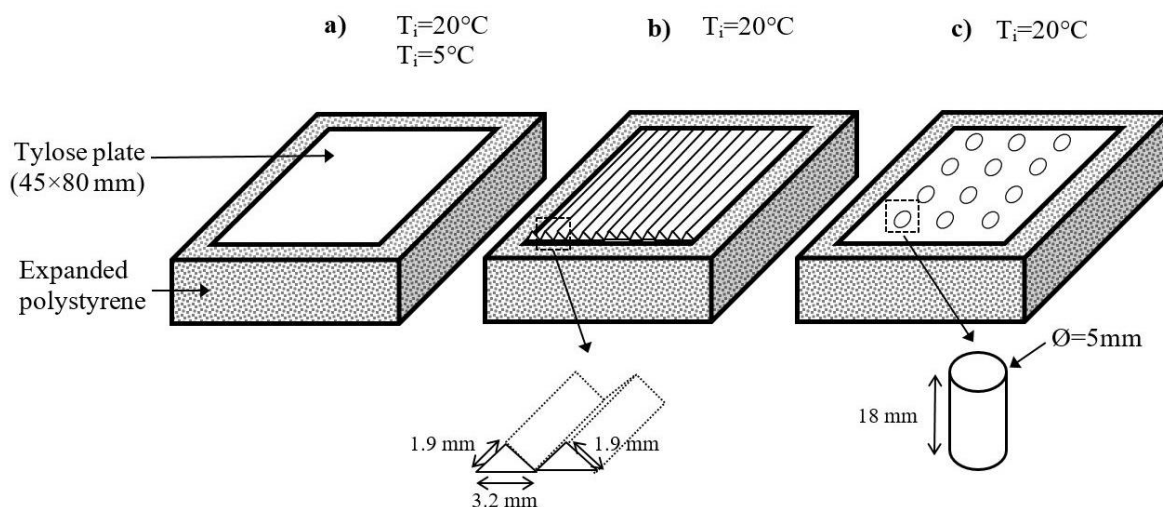


Figure 25 : Tylose plates insulated with 1-cm-thickness expanded polystyrene. (a) Full plate with smooth surfaces, (b) Full plate with streaked surfaces, (c) Perforated plate with smooth surfaces.

To obtain streaked surfaces, the upper and lower surfaces of the Tylose block were scrapped with a saw blade. This type of surface aims to simulate products with rough surfaces, for example frozen patties. Perforated plates were made doing a regular perforation using a punch. This type of macro-porosity is found in product whose permeability is preferentially oriented in one direction (vertical) like blinis. It does not model micro-porous food as sponge cakes. The air/product interface area is increased by about 16 % for the streaked surfaces and about 41 % for the perforated plate. This different Tylose plates can be used as food model materials, with different surface states and different porosities.

In the freezing cabinet, samples were located in the median plane of the measuring zone (Figure 23) at mid-height position (Figure 26). Three samples were placed per run in the freezing cabinet on the left, on the middle and on the right position, they were separated equidistantly across the width of the measuring zone.

### *2.3.2. Sample temperature and sample weight*

For temperature recording in the sample, two calibrated type-T thermocouples (precision 0.1°C) were used per sample, one dedicated for the upper surface temperature recording (1 mm under the upper surface) and the other for the core temperature recording. They were equipped with a needle so that they could be accurately positioned and inserted from the sample lateral side along likely isotherms, so that conduction along the thermocouples is minimized.

For weighing, two scales were used : Mettler Toledo® PG1003S and Sartorius® QUINTIX3102-1S. The weighing precision is 0.01g. Scales were fitted with hangers for below-the-balance weighing. Thus, scales are kept outside the freezing cabinet while samples are in the cold zone.

## **2.4. Weight loss and water vaporization during food freezing**

Weight loss is due to water vaporization from the product surface to the surroundings. The weight loss variation with time during freezing can be determined from the integral of the water vapor flux from the product surface over time (Phimolsiripol et al., 2014). The water vaporization flux (evaporation or sublimation) at the product surface ( $\varphi_{vap}$ ) is expressed with Equation (53).

$$\varphi_{vap} = h_m S (C_{vap-eq} - C_{vap-sur}) \quad (53)$$

where  $h_m$  is the external mass transfer coefficient and  $S$  the exchange area.  $C_{vap-eq}$  is the water vapor concentration in equilibrium with the product surface.  $C_{vap-sur}$  is the water vapor concentration in the surrounding gas.

$C_{vap-eq}$  is estimated from the water activity at the product surface ( $a_{ws}$ ) and the saturation water vapor concentration  $C_{vsat}$  at the product surface temperature  $T_s$  thanks to Equation (54).

$$C_{\text{vap-eq}} = a_{\text{ws}} C_{\text{vsat}}(T_s) \quad (54)$$

$C_{\text{vap-sur}}$  is estimated from the relative humidity ( $RH$ ) in the cold environment and the saturation water vapor concentration at the gas temperature  $T_g$  thanks to Equation (55).

$$C_{\text{vap-sur}} = RH C_{\text{vsat}}(T_g) \quad (55)$$

## 2.5. Experimental procedure

First of all, experiments were made to measure the time required for thermal center of Tylose full plates with smooth surfaces ( $T_i=20^\circ\text{C}$ ) to reach  $-18^\circ\text{C}$ . This step was necessary to ensure that the left, middle and right samples were submitted to the same freezing conditions. Three replicates were made for the seven operating conditions. For a freezing run, when gas set point temperature and gas flow velocity were stable in the freezing cabinet, three samples, fitted with type-T thermocouples at core, were introduced in the freezing cabinet. Core temperatures of the three samples were recorded until they reached  $-18^\circ\text{C}$ .

Secondly, Tylose plate dehydration due to freezing process was studied by measuring the total weight loss for the four types of plates. For a freezing run, two samples were dedicated to the weight recording (left and right samples) whereas the third one (middle sample) was used for core and upper surface temperature recording. When operating conditions reached the stationary regime, process ventilation and nitrogen injection were switched off and samples were introduced in the freezing cabinet (Figure 26).

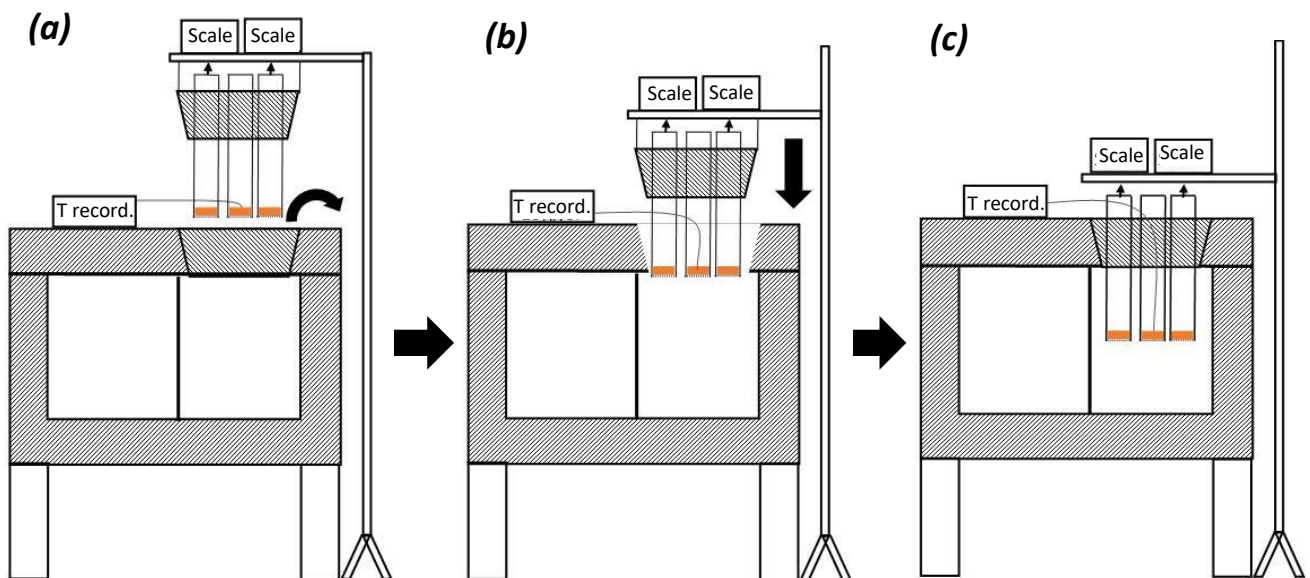


Figure 26 : Experimental procedure to introduce samples in the freezing cabinet and measure weight loss during freezing

- (a) Opening of the freezing cabinet at stationary regime, ventilation and nitrogen injection are switched off.
- (b) Introduction of samples inside the freezing cabinet.
- (c) Initial weighing of suspended samples. Then, ventilation and nitrogen injection are switched on

The initial masses of samples suspended inside the cabinet were measured ( $M_{0suspended}$ ). Then, process ventilation and nitrogen injection were switched on. The freezing time is the time for the thermal center of the middle sample to reach  $-18^{\circ}\text{C}$ . At the end of freezing, the freezing cabinet was switched off and the final masses of samples suspended inside the freezing cabinet were measured ( $M_{fsuspended}$ ). The total relative weight loss (WL in %) was calculated using Equation (56).

$$WL = 100 \frac{M_{0suspended} - M_{fsuspended}}{M_{0Tylose}} \quad (56)$$

$M_{0Tylose}$  is initial Tylose sample mass before freezing.

For full plates with smooth surfaces and an initial temperature of  $20^{\circ}\text{C}$ , seven freezing operating conditions (3 replicates, 6 weight loss measurements) were studied, three temperatures:  $-30^{\circ}\text{C}$ ,  $-50^{\circ}\text{C}$  and  $-100^{\circ}\text{C}$  and three gas flow velocities:  $3 \text{ m s}^{-1}$ ,  $3.9 \text{ m s}^{-1}$  and  $7.7 \text{ m s}^{-1}$ . For full plates with smooth surfaces and  $T_i=5^{\circ}\text{C}$ , full plates with streaked surfaces ( $T_i=20^{\circ}\text{C}$ ) and perforated plates with smooth surfaces ( $T_i=20^{\circ}\text{C}$ ), two extreme freezing operating conditions (1 replicate, 2 weight loss measurements) were studied:  $-30^{\circ}\text{C}$ ,  $3.9 \text{ m s}^{-1}$  and  $-100^{\circ}\text{C}$ ,  $3.9 \text{ m s}^{-1}$  (Table 2).

Table 2 : Freezing operating conditions (for each run, two weight loss measurements and one temperature measurement (surface and core) were carried out)

Temperature set point ( $^{\circ}\text{C}$ )	Velocity set point ( $\text{m s}^{-1}$ )	Full plate with smooth surfaces	Full plate with smooth surfaces	Full plate with streaked surfaces	Perforated plate with smooth surfaces
		$T_i=20^{\circ}\text{C}$	$T_i=5^{\circ}\text{C}$	$T_i=20^{\circ}\text{C}$	$T_i=20^{\circ}\text{C}$
-30	3	x3			
	3.9	x3	x1	x1	x1
	7.7	x3			
-50	3.9	x3			
	7.7	x3			
-100	3.9	x3	x1	x1	x1
	7.7	x3			

Finally, the weight loss variation during the freezing of full plates with smooth surfaces ( $T_i=20^{\circ}\text{C}$ ) was studied by measuring weight loss at regular time steps for the freezing operating condition  $-30^{\circ}\text{C}$ ,  $3.9 \text{ m s}^{-1}$  (3 replicates). The protocol is the same as for the measurement of the total weight loss, but two intermediate weighing were performed: after 15 minutes and 30 minutes of freezing. The relative weight loss at each time step was still calculated using Equation (56). An additional experiment was done with 4 intermediate weighing (after 5, 10, 15 and 30 minutes) to validate the weight loss variation trend over time. Nevertheless, too many ventilation and nitrogen injection stops during weighing may disturb the freezing process.



### 3. RESULTS AND DISCUSSION

#### 3.1. Freezing cabinet characterization

##### 3.1.1. Gas flow velocity

The gas flow velocity results are summarized in Table 3.

Table 3 : Gas flow velocity ( $m s^{-1}$ ) uniformity and stability (\*Mean value and standard deviation of the average values at the six horizontal positions)

		Horizontal position (mm)	400 (Left)	295 (Left)	272,5 (Middle)	175 (Middle)	152,5 (Right)	52,5 (Right)	Average*
Vertical position (mm)	Upper wall	50	7.9 ± 0.1	8.5 ± 0.0	7.8 ± 0.1	8.7 ± 0.1	7.4 ± 0.1	7.1 ± 0.1	7.9 ± 0.6
	Mid-height positions	150	8.7 ± 0.1	8.8 ± 0.1	8.8 ± 0.1	8.9 ± 0.0	8.8 ± 0.1	9.1 ± 0.1	8.9 ± 0.2
		225	8.4 ± 0.1	8.9 ± 0.1	9.0 ± 0.1	8.9 ± 0.1	9.0 ± 0.1	9.0 ± 0.1	8.9 ± 0.2
		300	8.4 ± 0.1	8.9 ± 0.0	8.9 ± 0.0	8.9 ± 0.0	9.0 ± 0.1	8.9 ± 0.1	8.8 ± 0.2
	Bottom wall	400	7.9 ± 0.1	7.9 ± 0.1	8.3 ± 0.1	7.8 ± 0.0	8.5 ± 0.1	7.6 ± 0.1	8.0 ± 0.3

They show a very good repeatability between the three measurements of each measuring points (standard deviation < 0.1) which means a good stability of the velocity for a same position over replicates and over time. Besides, for the upper and bottom wall, horizontal profiles show slightly lower velocities with higher variations (shaded part of Table 3). However, uniform horizontal and vertical profiles are noticeable at mid-height positions (unshaded part of Table 3) where samples are located during freezing which means that the three samples placed at three different horizontal positions are frozen with the same gas flow velocity.

##### 3.1.2. Temperature

The temperature uniformity and stability over time at mid-height position in the measuring zone are summarized in Table 4.

Table 4 : Temperature ( $^{\circ}C$ ) uniformity and stability

Temperature set point ( $^{\circ}C$ )	Left position	Middle position	Right position	Average
0	0.0 ± 0.1	0.0 ± 0.1	0.1 ± 0.0	0.0 ± 0.1
-30	-29.9 ± 0.1	-29.8 ± 0.1	-29.8 ± 0.1	-29.8 ± 0.1
-50	-49.4 ± 0.1	-49.4 ± 0.1	-49.3 ± 0.1	-49.4 ± 0.1
-100	-99.4 ± 0.6	-99.5 ± 0.6	-99.6 ± 0.6	-99.5 ± 0.1

The standard deviation of each temperature recording is very low which indicates a good stability and a good temperature regulation system with measured temperatures close to set points. Moreover, results show temperature uniformity between the three positions (left, middle and right position) for a same temperature set point.

### 3.1.3. Heat transfer coefficient

Measurements with fluxmeters permit characterizing the stability over time and the uniformity of the convective heat transfer coefficient (HTC) between the three sample locations. Results are presented in Table 5.

Table 5 : Heat transfer coefficient ( $W m^{-2} K^{-1}$ ) uniformity and stability

Velocity set point ( $m s^{-1}$ )	Left position	Middle position	Right position	Average
4.2	$63 \pm 2$	$59 \pm 2$	$62 \pm 2$	$61 \pm 2$
6.6	$92 \pm 2$	$84 \pm 2$	$90 \pm 3$	$89 \pm 4$
8.4	$115 \pm 3$	$101 \pm 4$	$110 \pm 4$	$108 \pm 7$

For each velocity set point, the standard deviation of each HTC recording is low relative to the average value which indicates a good stability over time. Moreover, HTC variations are not significant between the three positions. These results validates the HTC uniformity and stability at a selected velocity set point where samples are located in the freezing cabinet.

### 3.1.4. Core temperature - Freezing time

The time required for the thermal center to reach  $-18^{\circ}C$  in the case of full plates with smooth surfaces ( $T_i=20^{\circ}C$ ) was measured for seven operating conditions (3 replicates) and is defined as the freezing time. Table 6 presents, for each operating condition, the average freezing time with the standard deviation between the three replicates of each position and the average freezing time with the standard deviation between the three positions (9 replicates).

Table 6 : Results of average freezing time (s) required for the thermal center of Tylose full plate with smooth surfaces ( $T_i=20^{\circ}C$ ) to reach  $-18^{\circ}C$

Temperature set point ( $^{\circ}C$ )	Velocity set point ( $m s^{-1}$ )	Left	Middle	Right	Average
-30	3	$2953 \pm 44$	$2944 \pm 225$	$2850 \pm 177$	$2913 \pm 57$ (49 min)
	3.9	$2637 \pm 214$	$2795 \pm 58$	$2664 \pm 54$	$2571 \pm 138$ (43 min)
	7.7	$1728 \pm 27$	$1727 \pm 19$	$1700 \pm 20$	$1718 \pm 16$ (29 min)
-50	3.9	$1906 \pm 128$	$1720 \pm 87$	$1742 \pm 44$	$1789 \pm 102$ (30 min)
	7.7	$1179 \pm 44$	$1301 \pm 27$	$1191 \pm 14$	$1224 \pm 67$ (21 min)
-100	3.9	$807 \pm 25$	$805 \pm 30$	$877 \pm 43$	$829 \pm 41$ (14 min)
	7.7	$516 \pm 55$	$581 \pm 25$	$566 \pm 19$	$554 \pm 34$ (10 min)

Whatever the operating conditions, the standard deviation between the three replicates of a same position is low relative to the total freezing time meaning a good repeatability between the three replicates. These results validate the fact that the designed freezing cabinet can be reliably used to repeat freezing tests under same operating conditions. Moreover, for same

operating conditions, standard deviation is also low relative to the average freezing time between the three positions. This means that the three samples placed per freezing run are frozen in the same way.

These results coupled with those of the operating conditions uniformity and stability (gas flow velocity, temperature and heat transfer coefficient, Table 3, Table 4 and Table 5) validate identical and stable freezing conditions with a similar thermal treatment whatever the sample lateral position at mid-height of the measuring zone.

### 3.2. Total weight loss

Once the freezing equipment was validated, experiments were done with four types of Tylose plate to study total weight loss due to freezing process. Table 7 presents, for each operating condition the total relative weight loss (*WL*) when core temperature reaches  $-18^{\circ}\text{C}$ .

Table 7 : Results of total relative weight loss according to the type of Tylose plate and freezing operating conditions (average value of replicates  $\pm$  standard deviation)

Temperature set point ( $^{\circ}\text{C}$ )	Velocity set point ( $\text{m s}^{-1}$ )	Full plate	Full plate	Full plate	Perforated plate
		with smooth surfaces $T_i=20^{\circ}\text{C}$	with smooth surfaces $T_i=5^{\circ}\text{C}$	with streaked surfaces $T_i=20^{\circ}\text{C}$	with smooth surfaces $T_i=20^{\circ}\text{C}$
-30	3	$1.70 \pm 0.04$			
	3.9	$1.61 \pm 0,05$	$1.26 \pm 0.06$	$1.76 \pm 0.03$	$1.83 \pm 0.02$
	7.7	$1.56 \pm 0,07$			
-50	3.9	$0.98 \pm 0.11$			
	7.7	$0.85 \pm 0.15$			
-100	3.9	$0.71 \pm 0,10$	$0.68 \pm 0.01$	$0.89 \pm 0.09$	$0.87 \pm 0.02$
	7.7	$0.46 \pm 0,03$			

Whatever the type of Tylose plate and operating conditions, results show a good repeatability between replicates with low standard deviations.

Figure 27a presents results of total relative weight loss for Tylose full plates with smooth surfaces ( $T_i=20^{\circ}\text{C}$ ) as a function of the gas temperature and the gas flow velocity. Figure 27b presents the total relative weight loss for the four types of plate as a function of the gas temperature (gas flow velocity= $3.9 \text{ m s}^{-1}$ ).

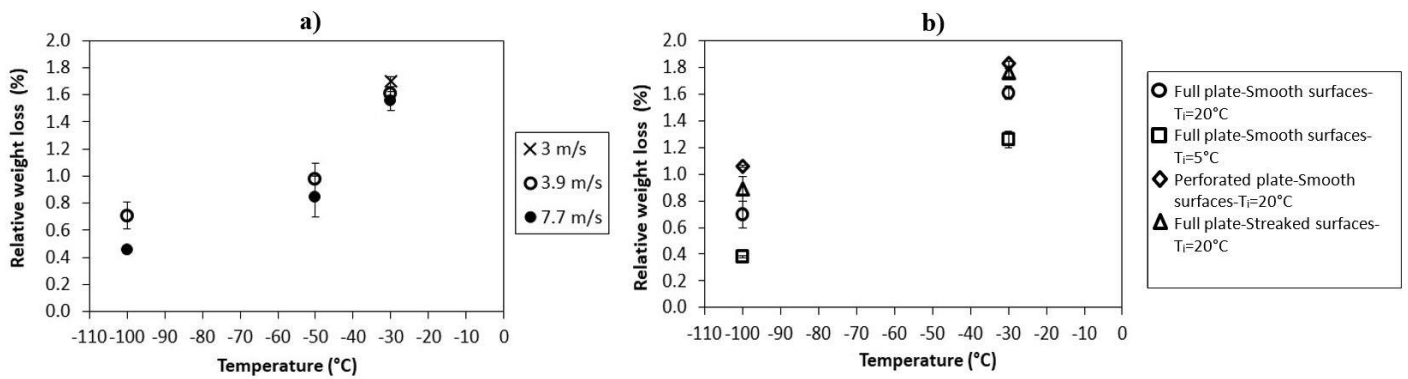


Figure 27 : Average total relative weight loss according to gas temperature  
 (a) Tylose full plate with smooth surfaces ( $T_i = 20^\circ\text{C}$ ) according to gas flow velocity  
 (b) Average total relative weight loss according to the type of Tylose plate (gas flow velocity =  $3.9 \text{ m s}^{-1}$ )

### 3.2.1. Influence of the freezing operating conditions

On both graphs of Figure 27, whatever the gas flow velocity and the type of plate, a large influence of the gas temperature on the weight loss is noticeable, the lower the gas temperature, the lower the weight loss. Decreasing the gas temperature from  $-30^\circ\text{C}$  to  $-100^\circ\text{C}$  divides the total relative weight loss by 1.9 to 3.4 as a function of the type of plate.

Nevertheless, the influence of the gas flow velocity is less pronounced. Actually, increasing the flow velocity has opposite effects which compensate each other. On the one hand, increasing the flow velocity leads to shorter freezing time with a larger HTC; on the other hand, the mass transfer coefficient is also larger which leads to faster water loss rates. The influence of the gas flow velocity seems to be more significant at lower gas temperature. For high freezing temperatures, the gas flow velocity has no influence on the weight loss, whereas, for lower freezing temperatures, a higher flow velocity reduces the total relative weight loss (Figure 27a).

### 3.2.2. Influence of the initial temperature

The initial temperature of the product has a great influence on weight loss. For full plates with smooth surfaces, decreasing the initial temperature from  $20^\circ\text{C}$  to  $5^\circ\text{C}$  allows decreasing the total weight loss of 22 % for the operating conditions  $-30^\circ\text{C}$ ,  $3.9 \text{ m s}^{-1}$  and 46 % for the freezing condition  $-100^\circ\text{C}$ ,  $3.9 \text{ m s}^{-1}$ . Indeed, with a lower initial temperature, the total freezing time is shorter which decreases the total relative weight loss. The water evaporation kinetics at the product surface during the pre-cooling stage can mainly explain the weight loss reduction. This stage is shorter for  $T_i = 5^\circ\text{C}$  than for  $T_i = 20^\circ\text{C}$  because the initial temperature is closer to the initial freezing temperature (around  $-1.5^\circ\text{C}$ ) for Tylose as shown on Figure 28.

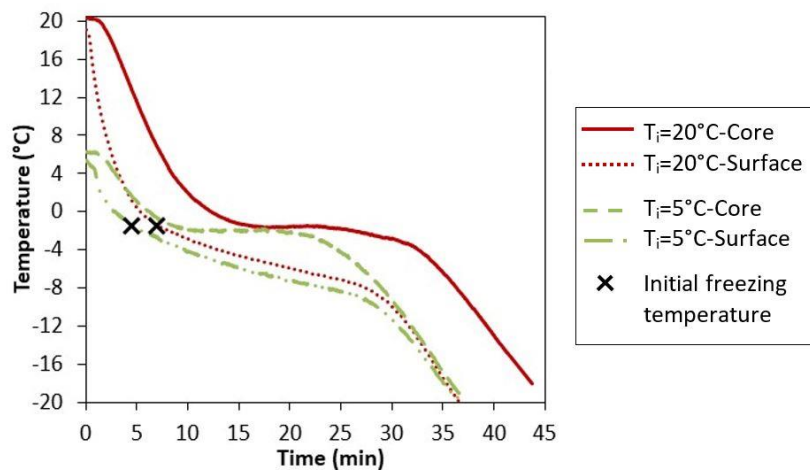


Figure 28 : Core and surface temperature kinetics during freezing of full Tylose plate with smooth surfaces and an initial temperature of 20°C or 5°C (operating conditions -30°C, 3.9 m s<sup>-1</sup>)

### 3.2.3. Influence of the type of Tylose plate

The freezing of full plates with streaked surfaces and perforated plates with smooth surfaces were studied. Perforated plates aim to simulate a porous matrix. Both types of plate have larger exchange surfaces with the surrounding media than the full plate with smooth surfaces: +16 % for the streaked surface and +41 % for the perforated plate. On the one hand, heat transfer is facilitated so that the freezing time decreases, but, on the other hand, a larger surface leads to more water vaporization. Streaking the surface leads to a relative weight loss 1.1 times higher at -30°C and 1.3 times higher at -100°C for a respective freezing time 1.3 times lower and 1.2 times lower. Perforating the plate leads to a relative weight loss 1.1 times higher at -30°C and 1.2 times higher at -100°C for a freezing time 1.4 times lower for both cases. As the freezing time is enough reduced streaking the surface or perforating the plate, the weight loss does not significantly increase.

### 3.3. Variation of weight loss with time

The variation of weight loss with time was studied for full plates with smooth surfaces and for the freezing condition -30°C, 3.9 m s<sup>-1</sup> (3 replicates). Two intermediate weighing were done at 15 minutes and at 30 minutes whereas the total freezing time is 45 min. An additional experiment with four intermediate weighing (after 5, 10, 15 and 30 minutes) was also carried out. Figure 29 shows the results of variation of weight loss during freezing for the two samples dedicated to the weight recording (left and right). The evolution of the surface temperature with time is represented on each graph. Results show repeatable experiments between replicates and between the two samples of a same run. For the experiment with four intermediate measurements, the values at 15, 30 and 45 minutes are slightly lower than for the experiments with only 2 intermediate measurements. Indeed, the two additional operating stops at the beginning of the freezing process slow down the weight loss kinetics

but this experiment validates the nonlinear trend of the variation of weight loss with time during the freezing process.

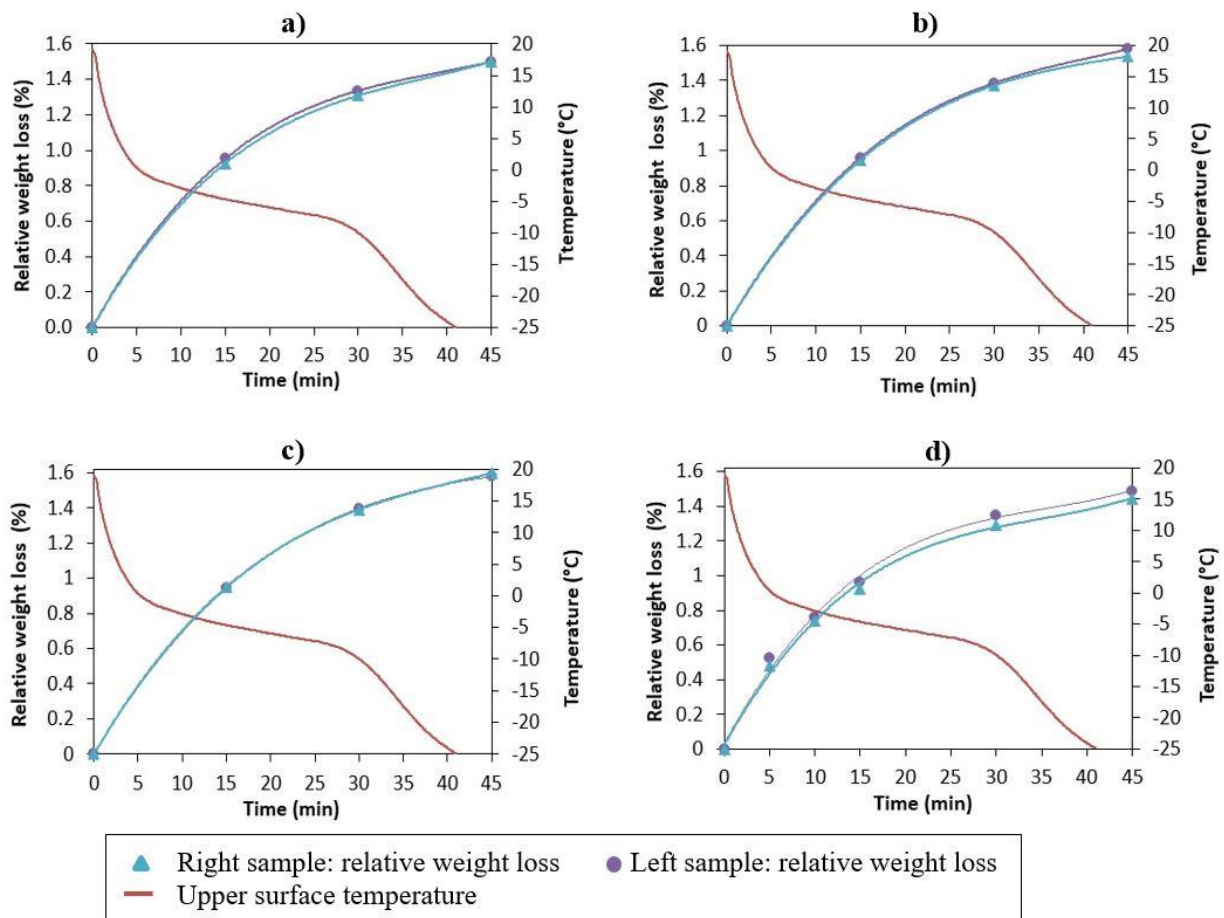


Figure 29 : Relative weight loss variation with time and upper surface temperature recording for the freezing operating condition  $-30^{\circ}\text{C}$ ,  $3.9 \text{ m s}^{-1}$   
 (a), (b) and (c) Three replicates with two intermediate weighing  
 (d) Experiment with four intermediate weighing

On each graph, trends of weight loss variation with time are similar: the weight loss rate is high at the beginning of freezing and gradually slows down until the end of the freezing process. Based on the three experiments with the two intermediate weighing, during the first 15 minutes of freezing, 61 % of the global freezing weight loss is reached, then, 27 % from 15 minutes to 30 minutes and 12 % from 30 minutes to the end of the freezing process. This trend is closely related to the surface temperature variation as it is shown in section 3.4.

### 3.4. Relation between weight loss and surface temperature

#### 3.4.1. Variation of weight loss with time and surface temperature

In this part, measured weight loss variation with time and total weight loss are linked to the surface temperature variation as a function of the freezing time thanks to the theory presented in Section 2.4.

Considering Equation (53),  $C_{vap-sur}$  and  $C_{vap-eq}$  must be determined. In our case, the water vapor concentration in the cold environment,  $C_{vap-sur}$ , Equation (55), is constant and close to 0 during the freezing process since nitrogen is continuously injected in the freezing cabinet ( $RH=0$ ). Considering  $C_{vap-eq}$ , Tylose (like the majority of food) is mainly composed of water, so, the water activity at the product surface ( $a_{ws}$ ) is initially close to one. Thus, based on Equation (54),  $C_{vap-eq}$  is equal to  $C_{vsat(T_s)}$  that is calculated with Clausius-Clapeyron (Corriou, 1985) and ideal gas equations considering the surface temperature variation during freezing. Figure 30a presents the variations of surface temperature  $T_s$  and calculated  $C_{vsat(T_s)}$  versus freezing time for a full plate with smooth surfaces ( $-30^{\circ}\text{C}$ ,  $3.9 \text{ m s}^{-1}$ ).  $C_{vsat}$  decreases in the same way as the surface temperature.

From the simplification of Equation (53), the integral of the vaporization flux which is equal to the weight loss at time  $t$  can be calculated with Equation (57).

$$WL_{(t)} = h_m S \int_0^t C_{vsat(T_s)} dt \quad (57)$$

Thus, weight loss should be proportional to the integral of  $C_{vsat(T_s)}$  over time. The integral curve of  $C_{vsat(T_s)}$  has a trend comparable to the curve of weight loss variation with time (Figure 30b). Figure 30c shows the linear relation between the relative weight loss and the integral of  $C_{vsat(T_s)}$  which is related to the surface temperature ( $R^2=0.995$ ).

In conclusion, the variation of the relative weight loss during freezing is strongly linked to the variation of the product surface temperature and contains 3 steps during the freezing process. At the very beginning of the freezing process, the relative weight loss quickly increases because  $C_{vsat(T_s)}$  is high. During the pre-cooling stage, the weight loss rate decreases like  $C_{vsat(T_s)}$  (slope of Figure 30b is decreasing between 0 and 6 min). Then, the surface temperature is almost constant during water crystallization as the evaporative flux. Finally, the surface temperature gradually continues decreasing during the sub-cooling stage slower and slower when it approaches the surroundings temperature. During this third stage, the weight loss rate decreases again.

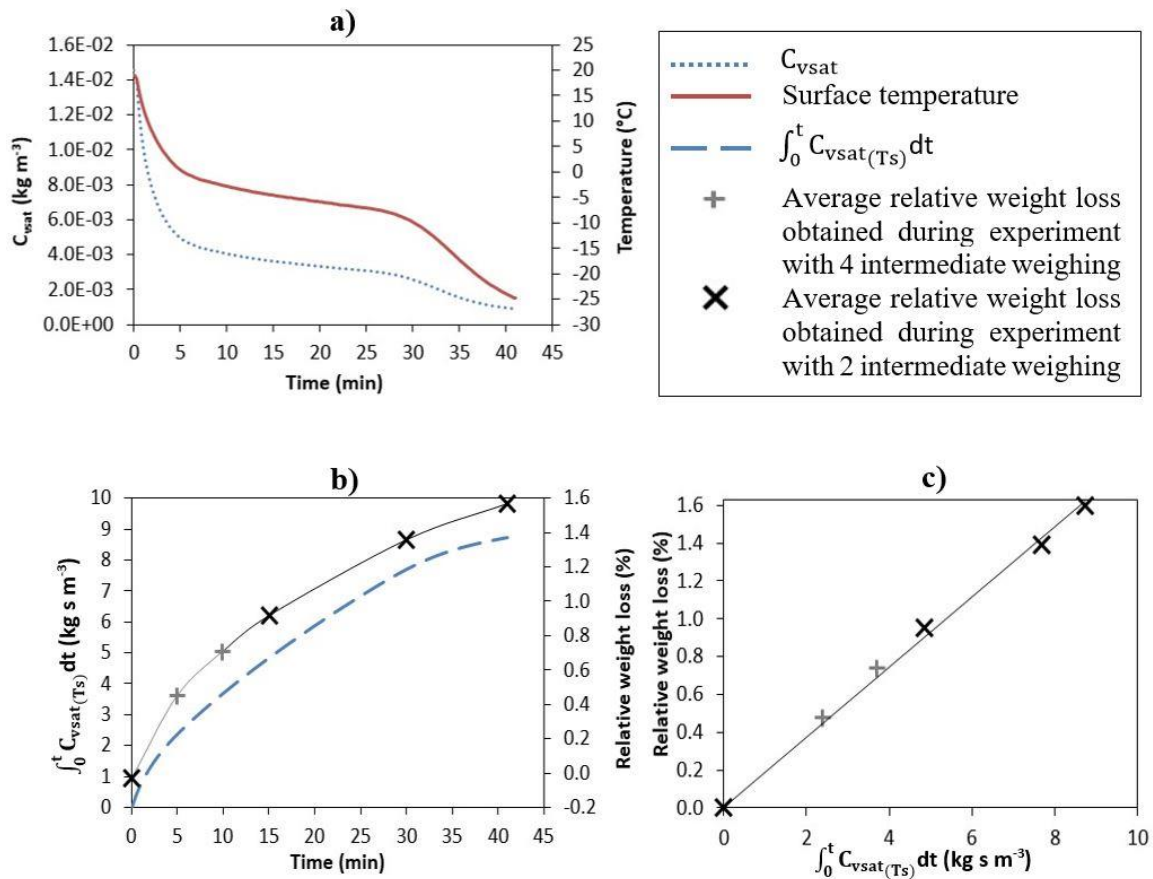


Figure 30 : Variation of Tylose surface temperature, calculated saturation water vapor concentration and weight loss during freezing ( $-30^{\circ}\text{C}$ ,  $3.9 \text{ m s}^{-1}$ )

- (a) Surface temperature and calculated saturation water vapor concentration as a function of freezing time
- (b) Integral of the saturation water vapor concentration and weight loss versus freezing time
- (c) Relative weight loss as a function of the integral of the saturation water vapor concentration over freezing time



### 3.4.2. Total weight loss and surface temperature

Figure 31 presents, for different operating conditions, the total weight loss (kg) (when core temperature reaches  $-18^{\circ}\text{C}$ ) versus the integral of  $C_{vsat}(T_s)$  over the total freezing time.

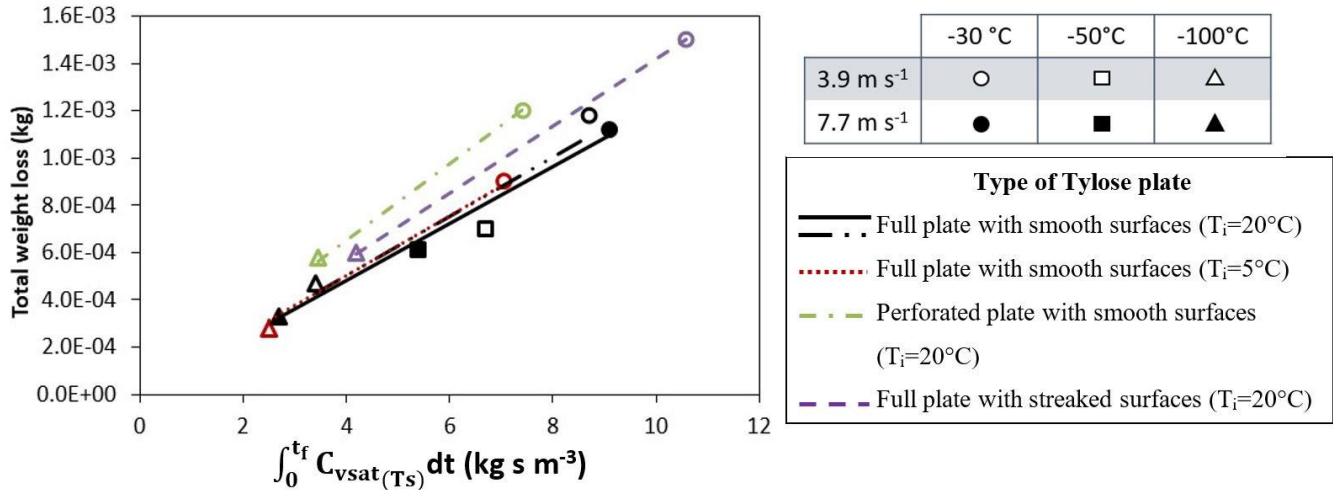


Figure 31 : Total weight loss as a function of the Integral of the saturated vapor concentration  $C_{vsat}$  over the total freezing time

It can be observed, as expected from Equation (57), that the total weight loss is proportional to the integral of  $C_{vsat}(T_s)$  over the total freezing time, quite independently of the surrounding temperature and the initial product temperature. The proportionality coefficient ( $h_m S$ ) is the slope of the curve. This is why, when the product surface is increased, the slope of the curve increases. It could be also expected that increasing velocity would increase the slope because the mass transfer coefficient  $h_m$  should be higher but it is seen that the influence of velocity is dehydration at higher gas velocity that lowers the water activity. In any case, these results confirm that to limit the weight loss, it is essential to decrease as quickly as possible the surface temperature of the product. Furthermore, knowing the experimental surface temperature variation over freezing time, it is possible to obtain an estimation of weight loss.

## 4. CONCLUSIONS

In this paper, it was shown that the designed freezing cabinet allows getting uniform and stable operating conditions, in terms of temperature, gas flow velocity and HTC.

Various operating conditions were selected to cover the range of mechanical and cryogenic freezing from  $-30^{\circ}\text{C}$ ,  $3.9 \text{ m s}^{-1}$  to  $-100^{\circ}\text{C}$ ,  $7.7 \text{ m s}^{-1}$  for the study of weight loss of various types of plate. Results show a good repeatability in weight loss measurements between replicates of a same operating condition and between the two sample positions. It was found that the gas temperature has a great influence—weight loss: lowering the temperature decreases weight loss. The gas flow velocity has not a large effect on weight loss at  $-30^{\circ}\text{C}$ , but the effect is significant at  $-50^{\circ}\text{C}$  and at  $-100^{\circ}\text{C}$ : the weight loss decreases when the flow velocity rises.

The effect of the initial product temperature was also studied: decreasing the initial temperature from 20°C to 5°C allows decreasing the total weight loss by reducing the total freezing time and particularly the pre-cooling stage.

The effect of the product surface state and porosity were studied by considering different exchange surfaces. On the one hand, a larger surface in the case of streaked surfaces and perforated plate leads to more water vaporization but, on the other hand, it also leads to a higher heat transfer and a shorter freezing time. Finally, streaking the surface and perforating the plate do not significantly increase the weight loss.

To finish, the developed freezing cabinet allowed following the variation of weight loss with time for the operating condition -30°C, 3.9 m s<sup>-1</sup> doing intermediate weighing during freezing. Results coupled with surface temperature reveal a consistent and specific trend. The vaporization rate as the product surface temperature first decreases, during the pre-cooling stage, then, remains almost constant during crystallization and decreases again during the sub-cooling stage.

These data for several food product characteristics and for cryogenic and mechanical freezing conditions will be especially useful to validate numerical models for weight loss prediction during freezing of food considering a water content in the cooling air close to 0. The hygrometry control for mechanical freezing could be an improvement of the experimental freezing cabinet as in these conditions, water vapor content in the cooling air is not null, leading to lower weight losses.

### **ACKNOWLEDGEMENTS**

The authors gratefully acknowledge the financial support granted by the CIFRE department (Conventions Industrielles de Formation par la Recherche) from the French ANRT (Association Nationale Recherche et Technologie).

**NOMENCLATURE**

$a_{ws}$	Water activity	$C_{vap-eq}$	Water vapor concentration in equilibrium with the product surface ( $\text{kg m}^{-3}$ )
$C_{vap-sur}$	Water vapor concentration in the cold environment ( $\text{kg m}^{-3}$ )	$C_{vsat}$	Saturation water vapor concentration ( $\text{kg m}^{-3}$ )
$e$	Thickness of the insulation wall (m)	$h_m$	External mass transfer coefficient ( $\text{m s}^{-1}$ )
HTC	Heat transfer coefficient ( $\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$ )	$M_{fsuspended}$	Final suspended sample mass (g)
$M_{0suspended}$	Initial suspended sample mass (g)	$M_{0Tylose}$	Tylose sample mass before freezing (g)
RH	Relative humidity	$S$	Surface of exchange ( $\text{m}^2$ )
$S_{lateral}$	Lateral surface of sample plate ( $\text{m}^2$ )	$S_{upper/lower}$	Upper and lower surface of sample plate ( $\text{m}^2$ )
$t$	Time (s)	$T_g$	Gas temperature in the freezing cabinet ( $^{\circ}\text{C}$ )
$T_i$	Initial temperature ( $^{\circ}\text{C}$ )	$T_s$	Surface temperature ( $^{\circ}\text{C}$ )
WL	Relative weight loss (%)		
$\lambda_p$	Thermal conductivity of polystyrene ( $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ )	$\phi_{vap}$	Vaporization flux ( $\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$ )



## **Partie 2 : Développement d'un modèle de prédiction de la déshydratation d'aliments non poreux pendant la congélation-Application au gel de méthyl-cellulose**

### **1. Introduction et objectifs de l'étude**

Cette deuxième étude a été réalisée parallèlement à l'étude expérimentale décrite dans la partie 1. Elle vise à développer un modèle de prédiction macroscopique de la perte de masse, de la durée de congélation et de l'épaisseur de la couche déshydratée en fonction des conditions opératoires de congélation et des caractéristiques du produit. Les données expérimentales ont servi de base de données pour la validation de ce modèle de prédiction.

### **2. Principaux résultats**

Le modèle développé résout en 1D les équations de transfert d'énergie et d'eau en considérant l'équilibre thermodynamique local. Il prédit les champs de température et de fraction d'eau dans l'aliment à partir desquels est déduit la fraction de glace correspondante. Ce modèle est construit à partir d'une méthode permettant de relier entre eux des paramètres tels que l'activité de l'eau, la fraction de glace et la température de début de congélation. Les coefficients intervenant dans ces relations sont calculés à partir de la courbe de variation de l'enthalpie avec la température, déterminée expérimentalement pour un produit donné. Cela évite de multiplier les données expérimentales propres à chaque produit et nécessaires pour effectuer des simulations. Cependant, certaines données comme l'évolution de la diffusivité de l'eau en fonction de la température et du produit considéré restent indispensables.

Les simulations ont été effectuées pour du gel de méthyl-cellulose (Tylose®) et de la viande hachée de bœuf (5 % de matière grasse) dans les mêmes conditions que celles de l'étude expérimentale. Dans l'article qui suit, seuls les résultats pour la Tylose® sont présentés, ceux concernant la viande hachée de bœuf sont confidentiels. Quel que soit le produit, la confrontation des résultats issus du modèle de prédiction avec ceux expérimentaux a montré une bonne concordance pour les conditions opératoires de congélation mécanique (-30°C et -50°C). Pour les conditions opératoires utilisant une température de gaz de -100°C, l'écart entre résultats expérimentaux et numériques est légèrement plus important. La prédiction numérique tend à sous-estimer la réalité que ce soit au niveau des durées de congélation ou de la perte de masse. Ceci peut s'expliquer notamment en raison de l'extrapolation des propriétés thermo-physiques au-delà des gammes de températures usuelles. De plus, l'erreur expérimentale est plus importante à -100°C : les arrêts de ventilation pour effectuer les pesées sont relativement longs par rapport aux durées totales de congélation.

Enfin, une interface (exécutable MatLab®) a été créée sur la base de ce modèle afin d'utiliser simplement le modèle de prédiction et pouvoir lancer des simulations pour divers produits et conditions opératoires, voire plusieurs étapes de congélation dans des conditions opératoires différentes (non présentée dans l'article qui suit). Les paramètres d'entrée de l'interface concernent le choix de l'aliment et ses caractéristiques (forme, dimensions et température initiale, la température finale d'équilibre souhaitée ou la durée de congélation désirée) ainsi

que les conditions opératoires de congélation (température, coefficient de transfert thermique convectif et hygrométrie). A partir de ces entrées, le logiciel lance le programme de calcul et affiche les valeurs finales ainsi que les courbes de cinétiques de perte de masse relative, d'épaisseur de la couche déshydratée et de températures (température de surface, à cœur et d'équilibre dans le produit).

### **3. Perspectives**

Le modèle développé pourra être amélioré en l'alimentant avec davantage de données expérimentales notamment en ce qui concerne les expressions de diffusivité de l'eau dans les aliments ou l'extrapolation à des températures très basses des propriétés thermo-physiques des aliments.

Les données issues des simulations pour différentes conditions opératoires et différents produits seront rassemblées sous forme d'abaques et de tables de référence en intégrant le coût de fonctionnement des installations correspondant aux conditions opératoires et le coût de la déshydratation (perte de masse sur le produit vendu après congélation). Ainsi, des outils décisionnels importants afin de choisir une technologie de congélation et d'optimiser son fonctionnement pourront être construits.

Enfin, le seul paramètre de sortie du modèle que nous n'avons pas pu comparer et valider avec des résultats expérimentaux est l'épaisseur de la couche déshydratée. Quelques essais expérimentaux ont été réalisés de manière à observer et mesurer l'épaisseur de la couche déshydratée sur les produits congelés par micro-tomographie à rayon X. Nous avons obtenu de bons résultats sur quelques échantillons pour de faibles vitesses de congélation mais les résultats n'étaient pas suffisamment répétables pour permettre de les exploiter correctement. D'autres techniques pourraient être explorées comme par exemple la visualisation de coupes longitudinales du produit congelé (cryo-microtome) en cryo-microscopie ou la micro-tomographie à rayon X avec une résolution plus fine.

### **4. Article soumis à Journal of Food Engineering :**

*Experimental and numerical characterization of food dehydration during freezing*

## Experimental and numerical characterization of food dehydration during freezing

**Violette MULOT<sup>(a,b,c)</sup>, Hayat BENKHELIFA<sup>(a,b)</sup>, Didier PATHIER<sup>(c)</sup>,  
Fatou-Toutie NDOYE<sup>(a)</sup>, Denis FLICK<sup>(a,b)</sup>**

<sup>(a)</sup>IRSTEA, Génie des Procédés Frigorifiques (GPAN)  
Antony, F-92160, France, violette.mulot@irstea.fr

<sup>(b)</sup>AgroParisTech, Inra, Université Paris-Saclay,  
UMR Ingénierie, Procédés, Aliments (GENIAL)  
Massy, F-91300, France

<sup>(c)</sup>Air Liquide, Paris Innovation campus  
Jouy-en-Josas, F-78350, France

### ABSTRACT

Using freezing in industry means understanding and controlling the process, particularly in terms of heat and water transfers. Water transfer is responsible for food dehydration during freezing which represents weight losses up to 6 % according to the product characteristics and the freezing process. A model of heat and mass transfer during the freezing process was developed. It takes into account not only heat transfer and crystallization but also water transfer, evaporation and sublimation. A methodology was established to identify some important and correlated model parameters: water activity, initial freezing temperature and ice fraction from the enthalpy-temperature curve of a product. The model allows predicting the freezing time and weight loss for a given non-porous product (initial temperature, composition, geometry, dimensions, and physical properties) and a given freezing process (temperature, hygrometry, convective heat transfer coefficient). The numerical results were compared with experimental data obtained with Tylose in a pilot plant freezer from -30°C to -100°C.

Keywords: Model; food dehydration; weight loss; freezing.

### 1. INTRODUCTION

Freezing is an essential process in food preservation. It guarantees long preservation with relatively low impact on product quality. Freezing consists in reducing a product temperature below its freezing point in order to solidify a portion of its water. The water state change is the core of the freezing process because it decreases water activity which means water availability, thus, limiting the development of micro-organisms. Two types of transfers occur during the freezing of unwrapped products:

- Heat transfer: the product in contact with cold air releases energy to the surrounding environment. This leads to a temperature gradient in the product inducing a conductive heat transfer from the core to the surface and phase change (water crystallization) until reaching thermal equilibrium.

- Water transfer: the water vapor concentration in the surrounding air is lower than the water vapor concentration in the air in equilibrium with the product surface. Thus, a water transfer occurs between the product and its surroundings. As for heat transfer, a water concentration gradient appears in the product inducing a diffusive water transfer from the core to the surface and then to the surroundings where, during the pre-cooling stage, water evaporates from the surface. When ice is formed from the product surface, water diffusion is only significant in the non-frozen part of the product and ice sublimates from the surface causing the emergence of a dehydrated layer like in freeze-drying.

Water transfer induces food dehydration decreasing frozen food quality and weight. The weight loss depends on the product characteristics and the freezing process which represents both quality and financial losses.

Predictive models of freezing time and weight loss according to a product and a freezing process are useful tools. These models are developed from heat and mass transfer balances at unsteady state. These balances are coupled because of phase changes at the product surface : water evaporation and ice sublimation.

Analytical solving of transfer equations is very complex and supposes many simplifying assumptions. Indeed, heat transfer in the product is mainly conductive and the temperature gradient is the driving force, thereby Fourier's law is considered. Water transfer is essentially diffusive and the water concentration gradient in the product is the driving force. Fick's law is thus considered for water transfer.

Moreover, crystallization implies complexity in the solving of the heat transfer equation because of:

- A discontinuity zone at the interface between liquid and solid phase which leads to a sudden variation of food thermo-physical properties.
- A high amount of heat released due to the solidification of water (latent heat of solidification).

Numerical methods are usually chosen to solve the partial derivative equations of heat and water transfer during freezing. Many numerical models for prediction of freezing time and weight loss were developed, different from each other by the transfer hypotheses and the type of product. For discretization in time: either explicit (Tocci and Mascheroni, 1995b), implicit (Campañone et al., 1998) or Crank-Nicolson methods (Campañone et al., 2001) were used. For discretization in space, various methods exist (Pham, 2006) : the finite difference method (Campañone et al., 2001; Campañone et al., 1998; Tocci and Mascheroni, 1995b), the finite volume method (Pham, 2014) and the finite element method.

Campañone et al. (2001) numerically solved transfer equations for two freezing stages considering 1D transfers, and food with regular shapes:



- The first freezing stage corresponds to the pre-cooling of the product surface from the initial temperature to the initial freezing temperature. During this stage, water diffuses from the product core to the surface where it evaporates.
- The second freezing stage occurs after the surface began freezing. A freezing front moves towards the thermal center. The product is divided into three zones: unfrozen, partially frozen and dehydrated. Water does not diffuse anymore through the product but ice starts sublimating from the surface to the surroundings creating a dehydrated layer with a sublimation front moving to the product thermal center.

Some other numerical models were developed (Andreasen, 2009; Campañone et al., 2005a; Pham, 2006; Pham and Willix, 1984) with some differences in the assumptions. For example, Campañone et al. (2001) mentioned an ice fraction adsorbed by the product matrix that could not sublimate whereas Andreasen (2009) did not.

Once they are established, models are validated with experimental data of freezing time and weight loss during freezing. Meat and fish products were widely studied (Boonsumrej et al., 2007; Bustabad, 1999; Campanone et al., 2002; Espinoza Rodezno et al., 2013; Lambrinos and Aguirre-Puente, 2003; Pham and Willix, 1984). Fewer studies focus on highly porous products like pre-baked bread (Hamdami et al., 2004a, 2004b).

From validated numerical models, simplified ones were also proposed (Campañone et al., 2001). All these models are decision tools for selecting one technology (characterized by the ranges of temperature and air velocity) relatively to another one in order to freeze a given product and limit the weight loss.

Numerical parametric analyzes permit to point out the influence of the freezing process parameters (temperature from  $-9^{\circ}\text{C}$  to  $-45^{\circ}\text{C}$ , flow velocity from  $0.5$  to  $2.5\text{ m s}^{-1}$  and hygrometry from 40 to 52 %) on the weight loss and freezing time for a given product (Campañone et al., 2001; Campañone et al., 1998).

The aim of the present work is to develop a numerical model of heat and mass transfers in non-porous food during freezing. This model links three fundamental variables thanks to water phase diagram: water activity, initial freezing temperature and ice content. Only three parameters are necessary to predict all these variables and they are only determined from the enthalpy curve. Results of freezing time and weight loss obtained with the numerical model were compared with data from experiments with Tylose. Tylose has a constant composition and can be used as a beef meat model material for heat transfer although this is not really the case for mass transfer (meat membranes and fat layers are barriers for mass transfer which are not present in Tylose). These comparisons are presented for different freezing conditions not only in the mechanical cold domain ( $-30^{\circ}\text{C}$ ,  $-50^{\circ}\text{C}$ ) but also in the cryogenic freezing field ( $-100^{\circ}\text{C}$ ).

## 2. MATERIALS AND METHODS

### 2.1. Experimental work

#### 2.1.1. Freezing equipment

A freezing cabinet (Figure 32) was designed and developed for these experiments. It is able to recreate both mechanical and cryogenic freezing conditions in terms of temperature and gas flow velocity (Mulot et al., 2018).

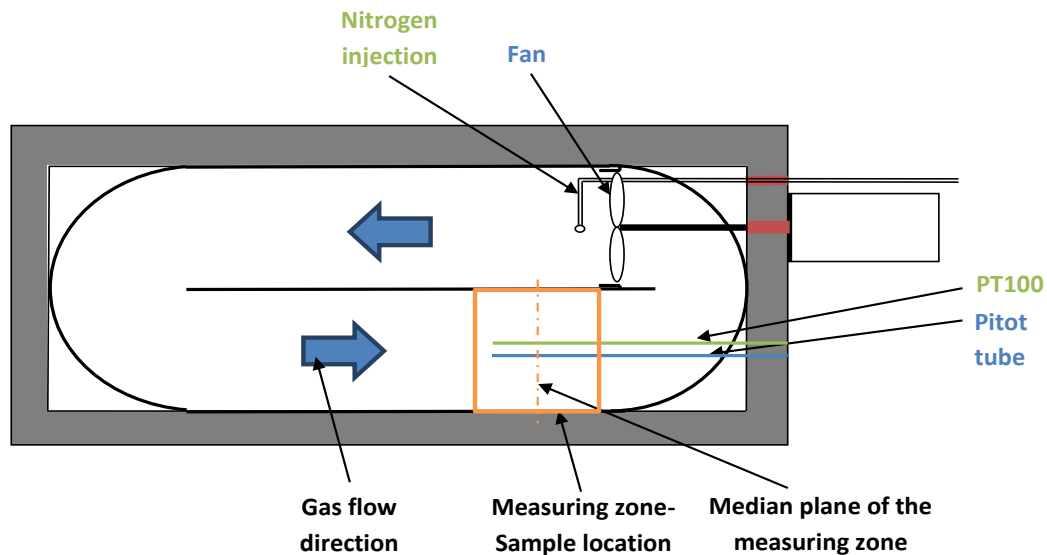


Figure 32 : Operating diagram of the freezing cabinet-Top view

It consists of a closed cabinet where the cold flow is conducted through a 2.8 m long duct equipped with some perforated grids to homogenize it. Temperature is adjustable from room temperature to  $-100^{\circ}\text{C}$  using a nitrogen injection and the gas flow velocity is adjustable from 0 to  $9\text{ m s}^{-1}$  thanks to a variable frequency fan. In the measuring zone, where samples are located, some preliminary measurements were made to validate the uniformity of temperature, gas flow velocity and convective heat transfer coefficient. A special device was used to estimate the convective heat transfer coefficients ( $h$ ) at mid-height of the measuring zone. This device is composed of a copper plate ( $50\times 50\text{ mm}$ ) which is heated by an electrical resistance and insulated underneath. Two type-T thermocouples measure the temperature of the copper surface and the gas temperature above it. A programmable controller performs temperature recording and flux calculation.

It permitted to establish the correlation between Nusselt ( $Nu$ ), Reynolds ( $Re$ ) and Prandtl ( $Pr$ ) numbers characterizing the flow around plates in the measuring zone. Three flow velocities were studied: 4.2, 6.6 and  $8.4\text{ m s}^{-1}$  for four temperature set points:  $15^{\circ}\text{C}$ ,  $-30^{\circ}\text{C}$ ,  $-50^{\circ}\text{C}$  and  $-100^{\circ}\text{C}$ . Heat transfer coefficients were recorded for 120 s once the freezing cabinet was stabilized.

Table 8 : Heat transfer coefficient (HTC) measurements

HTC (W m <sup>-2</sup> K <sup>-1</sup> )	Temperature set point (°C)			
Velocity set point (m s <sup>-1</sup> )	15	-30	-50	-100
4.2	61 ± 2	67 ± 6	69 ± 6	83 ± 6
6.6	89 ± 4	93 ± 10	97 ± 10	123 ± 9
8.4	108 ± 7	112 ± 14	120 ± 13	159 ± 13

From these results (Table 8), the convective heat transfer coefficient ( $h$ ) as a function of temperature ( $T_s$ ) and gas flow velocity ( $v_s$ ) was deduced (Equation (58)).

$$Nu = \frac{hL}{k_g(T_s)} = 0.066 Re_{(T_g, v_s)}^{0.80} Pr_{(T_g)}^{1/3} \quad (58)$$

where  $k_g$  is the gas thermal conductivity and  $L$  the length of the sample (plate) placed in the freezing cabinet.

### 2.1.2. Sample characteristics

Tylose plates were used (length=80 mm, width=50 mm, thickness=18 mm, mass=70.7-73.8 g). Their lateral faces were insulated with expanded polystyrene in order to consider only 1D heat and mass transfer (vertically, throughout the thickness of the product).

Sample initial temperature was uniform and was 20°C. Three samples were placed per freezing run in the freezing cabinet. One was dedicated to the sample core and surface temperature recording: two calibrated type-T thermocouple (precision 0.1°C) were inserted into a needle so that they could be accurately positioned at the sample core and just under the surface. The other two samples were dedicated to weight recording. Two scales were used : Mettler Toledo® PG1003S and Sartorius® QUINTIX3102-1S with a weighing precision of 0.01g. Scales were fitted with hangers for below-the-balance weighing. Thus, scales were kept outside the freezing cabinet while samples were in the cold zone.

### 2.1.3. Experimental procedure

Six freezing operating conditions were studied, three temperatures: -30°C, -50°C and -100°C and two gas flow velocities: 3.9 m s<sup>-1</sup> and 7.7 m s<sup>-1</sup>.

The freezing time was defined as the time required for thermal center of Tylose samples to reach -18°C.

Two types of experimental work were carried out:

- Firstly, Tylose dehydration due to freezing process was studied by measuring the total weight loss. Three replicates were made for each operating condition. Once the steady state was reached inside the freezing cabinet, process ventilation and nitrogen injection were switched off and samples were introduced in the freezing cabinet. The

initial masses of samples suspended inside the cabinet were measured. Then, process ventilation and nitrogen injection were switched on until reaching the reference freezing time previously determined. At the end of freezing time, the freezing cabinet was switched off and the final masses of samples suspended inside the freezing cabinet were measured.

- Secondly, Tylose dehydration kinetics during freezing was studied by measuring weight loss at regular time steps for one freezing operating condition:  $-30^{\circ}\text{C}/3.9 \text{ m s}^{-1}$  (3 replicates). The protocol is similar to the previous one. However, four intermediate weighing were performed: after 5, 10, 15, 30 and 45 minutes of freezing.

## **2.2. Modeling**

A model was developed to predict heat and mass transfers in a non-porous food during freezing. This model assumes no change of density and size of food between the fresh and frozen state.

### *2.2.1. Water and heat transfer assumptions*

Freezing can be considered like a succession of several periods.

The first step is the pre-cooling stage: the surface product temperature decreases from the initial temperature to the initial freezing temperature. Water is in liquid form and diffuses from the product core to the surface where it evaporates towards the outside environment. Heat is conducted throughout the product from the thermal center to the surface where it is partially released by convection in the environment and partially used for water evaporation. These heat and water transfer phenomena are represented in Figure 33a.

When product surface starts freezing, the second freezing step begins: water starts solidifying. Product is divided into three zones (Figure 33b) :

- The first zone is the unfrozen zone (zone 1) where water has not begun freezing because temperature has not reached the initial freezing temperature. In this zone, water keeps diffusing from the core to the freezing front.
- The second zone from the freezing front to the sublimation front is the partially frozen zone (zone 2). The freezing front moves towards the thermal center of the product increasing the frozen part. It is assumed that water diffusion does not occur anymore in this zone because the ice crystal network hinders water migration.
- The third zone is a small dehydrated layer (zone 3) at the product surface due to ice sublimation. A sublimation front is slowly moving from the surface to the freezing front: ice crystals sublimation creates a porous dehydrated layer. In this dehydrated layer, water vapor diffuses in the air of the pores until the product surface.

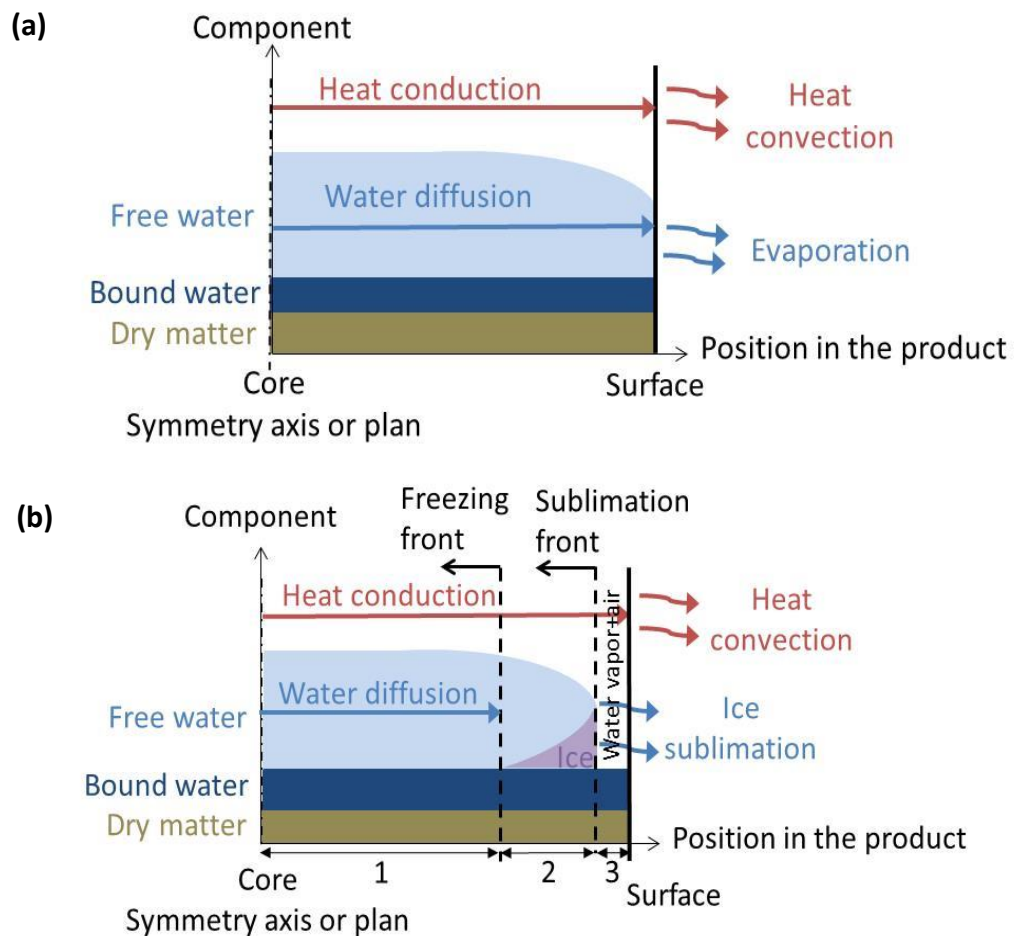


Figure 33 : Heat and water transfers during pre-cooling stage (a) and freezing stage (b) (1: unfrozen zone; 2: partially frozen zone; 3: Dehydrated layer)

### 2.2.2. Water and heat transfer equations

Water transfer is essentially diffusive in the non-frozen part of the product, the driving force is the water concentration gradient in the product. Fick's law is considered for unidimensional water transfer (Equation (59)).

$$\frac{\partial C_w}{\partial t} = \frac{1}{x^\alpha} \frac{\partial}{\partial x} \left( x^\alpha D_w \frac{\partial C_w}{\partial x} \right) \quad (59)$$

$$\text{With } C_w = C_{dm} Y_w$$

where  $C_w$  is the water mass concentration,  $t$  is time,  $x$  is the location in the product,  $D_w$  is the water diffusivity and  $\alpha$  is the geometric factor ( $\alpha = 0$  for an infinite plate,  $\alpha = 1$  for a cylinder and  $\alpha = 2$  in case of a sphere). Finally,  $C_{dm}$  is the dry matter concentration and  $Y_w$  is the water content in the product expressed on a dry basis. In the frozen part, it is considered that water does not diffuse anymore. In the dehydrated layer, water vapor diffuses from the sublimation front to the surface.

Heat transfer in the product is mainly conductive, the driving force is the temperature gradient. Fourier's law for unidimensional heat transfer is used (Equation (60)), considering that heat transfer by water diffusion is negligible.

$$\rho C_{p_{app}} \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{x^\alpha} \frac{\partial}{\partial x} \left( x^\alpha k \frac{\partial T}{\partial x} \right) \quad (60)$$

$$\text{With } \rho C_{p_{app}} = \rho C_p - C_{dm} L_f \frac{dY_i}{dT}$$

where  $\rho$  is the density,  $C_{p_{app}}$  is the apparent mass specific heat capacity,  $k$  is the product thermal conductivity,  $T$  is the product temperature,  $C_p$  is the mass specific heat capacity,  $L_f$  the latent heat of fusion and  $Y_i$  the ice fraction in the product (dry basis).

### 2.2.3. Boundary conditions

#### *Symmetry*

As symmetrical shapes are considered for the products, the liquid water concentration gradient and the temperature gradient are zero at the symmetry axis or plan (Equation (61) and Equation (62)).

$$\frac{\partial C_w}{\partial x} = 0 \quad (61)$$

$$\frac{\partial T}{\partial x} = 0 \quad (62)$$

#### *Surface and sublimation front*

During the pre-cooling stage, product surface is not frozen yet, the difference between the water vapor concentration in equilibrium with product surface ( $C_{w-veq}$ ) and in the surroundings ( $C_{vs}$ ) causes a water evaporation flux ( $\varphi_{evap}$ ) from the surface to the cold environment (Equation (63)).

$$\text{if } T > T_{if}: -D_w \frac{\partial C_w}{\partial x} = \varphi_{evap} = h_m (C_{w-veq} - C_{vs}) \quad (63)$$

where  $h_m$  is the external mass transfer coefficient and  $T_{if}$  is the initial freezing temperature.

During the second period, when surface starts freezing, ice sublimates from the sublimation front creating a dehydrated layer of thickness  $e$ . The water vapor flux ( $\varphi_{vap}$ ) resulting from the ice sublimation front diffuses throughout the gas contained in the pores of the dehydrated layer until the product surface and then, throughout the external boundary layer. The steady-state water vapor diffusion in the dehydrated layer is assumed: the variation of the water vapor mass in the dehydrated layer is neglected.  $\varphi_{vap}$  is calculated using Equation (64) which involves the sum of the mass transfer resistances.

$$\text{if } T < T_{if}: C_{dm}(Y_w - Y_{bw} + Y_i) \frac{de}{dt} = \varphi_{vap} = \frac{C_{i-veq} - C_{vs}}{\frac{e\tau}{\varepsilon D_v} + \frac{1}{h_m}} \quad (64)$$

where  $Y_{bw}$  is the fraction of bound water (dry basis),  $C_{i-veq}$  is the water vapor concentration in equilibrium with ice at the product surface,  $\tau$  is the tortuosity of the dehydrated layer and  $\varepsilon$  the porosity.  $D_v$  is the water vapor diffusivity coefficient in the gas contained in the pores. It is assumed that partially frozen zone contains bound water, free water ( $Y_w - Y_{bw}$ ) and ice whereas the dehydrated layer contains only bound water.

At the product surface, during the pre-cooling stage, a part of the heat conducted through the product is released by a convective transfer to the surroundings; the other part is consumed by water evaporation. During the second freezing stage, the heat is conducted in the product from the thermal center to the sublimation front. At the sublimation front, a part of the heat is used by ice sublimation and unfrozen water evaporation; the other part is conducted through the dehydrated layer and then, it is released by convection to the surroundings. Equation (65) is used as boundary condition for the heat flux ( $\varphi_{h-s}$ ), at the product surface for the pre-cooling stage ( $e=0$  and  $de/dt=0$ ) and at the sublimation front for the sub-cooling stage ( $\varphi_{evap} = 0$ ).

$$-k \frac{\partial T}{\partial x} = \varphi_{h-s} = \frac{T - T_g}{\frac{e}{k_{dl}} + \frac{1}{h}} + C_{dm}((Y_w - Y_{bw})L_v + Y_i L_s) \frac{de}{dt} + \varphi_{evap} L_v \quad (65)$$

where  $h$  is the convective heat transfer coefficient,  $T_g$  is the temperature of the surroundings.  $L_v$  and  $L_s$  are respectively the latent heat of water evaporation and of ice sublimation and  $k_{dl}$  is the thermal conductivity of the dehydrated layer.

#### 2.2.4. Transfer parameters and Tylose properties

##### **Parameters available in the literature**

To be able to solve equations introduced in part 2.2.2 and 2.2.3, several parameters need to be estimated. Table 9 summarizes these parameters and the selected methods for their estimation (all notations are described in the nomenclature).

Table 9 : Estimation of heat and mass transfer parameters

Parameters	Calculation
$C_p$ Mass specific heat capacity ( $J\ kg^{-1}\ ^\circ C^{-1}$ )	$C_p = \sum_j (X_j C_{p_j}) \quad (1)$ With $X_j = \frac{Y_j}{\sum_j Y_j}$ (Mass fraction of the component $j$ on a humid basis)
$C_{p_g}$ Gas mass specific heat capacity ( $J\ kg^{-1}\ ^\circ C^{-1}$ )	$C_{p_g} = -2 \cdot 10^{-6} T_m^3 + 0,0001 T_m^2 - 0,0082 T_m + 1041,4$
$C_{vs}$ Water vapor concentration in the cold environment ( $kg\ m^{-3}$ )	$C_{vs} = HR \frac{P_{sat}(T_s) M_w}{R(T_s + 273.15)}$
$D_v$ Water vapor diffusivity coefficient ( $m^2\ s^{-1}$ )	$D_v = 1,4047 \times 10^{-9} (T + 273,15)^{1,75} \quad (2)$
$D_w$ Water diffusivity coefficient ( $m^2\ s^{-1}$ )	$D_w = 0.662 \exp\left(\frac{-53600}{8.314(T + 273.15)}\right) \quad (3)$
$h_m$ External mass transfer coefficient ( $m\ s^{-1}$ )	Lewis analogy: $h_m = \frac{h}{\rho_g C_{p_g}} \left(\frac{Pr}{Sc}\right)^{2/3} \quad (4)$
$k$ Thermal conductivity ( $W\ m^{-1}\ ^\circ C^{-1}$ )	For $T > T_{if}$ $k = \prod_j k_j^{v_j} \quad (1)$ With $v_j = \frac{X_j / \rho_j}{\sum_j X_j / \rho_j}$ (Volume fraction of component $j$ ) For $T < T_{if}$ <ul style="list-style-type: none"> <li>• Model 1 <sup>(1)</sup> <math>k = \prod_j k_j^{v_j}</math></li> <li>• Model 2 <sup>(5)</sup></li> </ul> $k = 0.467 + 0.00489(T - T_{if}) + 00640 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{if}}\right)$ <ul style="list-style-type: none"> <li>• Model 3 <sup>(6)</sup></li> </ul> $k = k_{pa} \frac{2k_{pa} + k_i - 2v_i(k_{pa} - k_i)}{2k_{pa}k_i + v_i(k_{pa} - k_i)}$ <p><math>k_{pa}</math> is calculated using a parallel model considering only the remaining liquid water and the solid components of food (cryo-concentrated liquid solution, <math>k_{pa} = \sum_j v_j k_j</math>)</p>



$k_g$ Gas thermal conductivity ( $W m^{-1} °C^{-1}$ )	$k_g = 810^{-11} T_m^3 - 4 \cdot 10^{-8} T_m^2 + 7 \cdot 10^{-5} T_m + 0,024$
$T_{if}$ Initial freezing temperature ( $°C$ )	$T_{if} = -1.0 °C$ (Tylose)
$\epsilon_{dl}$ Porosity of the dehydrated layer	$\epsilon_{dl} = \frac{V_{pores}}{V_{tot}} = \frac{V_{(ice-bound\ water)}}{V_{tot}}$
$\mu_g$ Dynamic viscosity (Pa s)	$\mu_g = -4 \cdot 10^{-11} T_m^2 + 5 \cdot 10^{-8} T_m + 2 \cdot 10^{-5}$
$\rho$ Density ( $kg m^{-3}$ )	$\rho = \sum_j \left( \frac{X_j}{\rho_j} \right)^{-1} \quad (1)$
$\rho_g$ Gas Density ( $kg m^{-3}$ )	$\rho_g = -1 \cdot 10^{-7} T_m^3 + 1 \cdot 10^{-5} T_m^2 - 0,0045 T_m + 1,2354$
$\tau$ Tortuosity	$\tau_{min} = 1.0 \quad (7)$ $\tau_{max} = 2.0$

- (1) Gulati and Datta (2013)
- (2) Tocci and Mascheroni (1995a)
- (3) Anderson and Singh (2005)
- (4) Erickson and Hung (1997)
- (5) Pham and Willix (1990)
- (6) Cogné et al. (2003)
- (7) Campañone et al. (2001)

The estimation of the thermal conductivity of the frozen product must be predicted accurately as the thermal conductivity of ice is significantly different to the conductivity of other components. Therefore, three various models were tested in simulations: model 1 is and intermediate model presented by Gulati and Datta (2013), model 2 was proposed by Pham and Willix (1990) to predict the thermal conductivity of Tylose gel according to the temperature and model 3 is a Maxwell model suggested by Cogné et al. (2003). The last model takes into account the physical structure of food assuming that a component is dispersed in another one which is continuous. A similar relation was proposed by (Carson, 2006).

The tortuosity value of the dehydrated layer was also varied from 1.0 (Campañone et al., 2001) to 2.0 in simulations. The tortuosity qualifies the complexity of the pore network and has an impact on the water vapor diffusivity throughout the dehydrated layer.

#### ***Water activity, initial freezing temperature and ice content correlation***

Three other parameters used for the solving of heat and water transfer during freezing need to be determined:  $C_{w-veq}$  (or  $C_{i-veq}$ ),  $Y_{bw}$ , and  $Y_i$ .

$C_{w-veq}$ , which represents the water vapor concentration in equilibrium with liquid water at the product surface or sublimation location is calculated from Equation (66).

$$C_{w-veq} = a_w C_{vsat} \quad (66)$$

$C_{vsat}$  is the saturation vapor concentration in equilibrium with pure liquid water, which depends on the product surface temperature. When the temperature is below 0°C,  $C_{w-veq}$  is still calculated using pure liquid water as reference state.  $C_{vsat}$  is then the vapor concentration in equilibrium with super-cooled pure liquid water as it is shown on Figure 34.

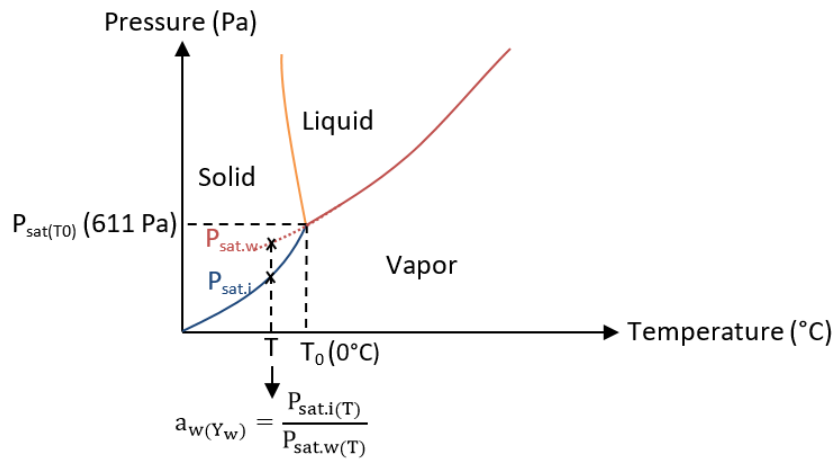


Figure 34 : Pure water phase diagram

The liquid phase of the product contains different solutes which makes that  $a_w < 1$ . When the product is partially frozen, the solute concentration in the liquid phase increases and  $a_w$  decreases. The water activity is function of temperature and liquid water content and its variation is specific to each product. Nevertheless, a same expression can be used with parameters specific to each product. The expression of Iglesias and Chirife (1976) was chosen (Equation (67)).

$$\begin{cases} a_w = \exp\left(\frac{-\exp(bT + c)}{(100Y_w)^r}\right) & \text{if } T > 0^\circ\text{C} \\ a_w = \exp\left(\frac{-\exp(c)}{(100Y_w)^r}\right) & \text{if } T < 0^\circ\text{C} \end{cases} \quad (67)$$

$b$ ,  $c$  and  $r$  are constants, specific to a given product. To determine these parameters, a methodology was developed in this work, from equilibrium equation of pure water phase diagram (Figure 34) and from experimental data of enthalpy variation as a function of temperature. This methodology was applied to the case of Tylose. Parameter  $b$  was taken as  $-11.10^{-3} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  according to data found in literature (Iglesias and Chirife, 1976).

The saturation vapor pressure in equilibrium with pure liquid water ( $P_{sat.w(T)}$ ) and ice ( $P_{sat.i(T)}$ ) are expressed as a function of temperature (Figure 34) thanks to Clausius-Clapeyron expressions using the triple point  $T_0= 0^\circ\text{C}$  as reference (Equation (68) and Equation (69)).

$$P_{sat.w(T)} = P_{sat(T_0)} \exp\left(\frac{-L_v M_w}{R} \left(\frac{1}{T + 273.15} - \frac{1}{273.15}\right)\right) \quad (68)$$

$$P_{sat.i(T)} = P_{sat(T_0)} \exp\left(\frac{-L_s M_w}{R} \left(\frac{1}{T + 273.15} - \frac{1}{273.15}\right)\right) \quad (69)$$

In these equations,  $R$  is the universal gas constant and  $M_w$  is the water molar mass.

From Equation (69) and the ideal gas equation,  $C_{vsat}$  is calculated with Equation (70).

$$C_{vsat} = \frac{M_w P_{sat.w}}{R(T + 273.15)} \quad (70)$$

As pure liquid water is used as the reference for the calculation of water activity, the initial freezing point is defined as when water activity for the unfrozen food equals the ratio of ice and water saturation vapor pressure (Figure 34) which is expressed by Equation (71).

$$a_w(Y_{w0}) = \frac{P_{sat.i(T_{if})}}{P_{sat.w(T_{if})}} \quad (71)$$

$Y_{w0}$  is the initial water content of the product on a dry basis.

Thanks to Equation (67), (68), (69) and (71) parameter  $r$  can be expressed as a function of  $c$  and  $T_{if}$  ( $T_{if}=-1.0^\circ\text{C}$  for Tylose) with Equation (72).

$$r = \frac{\ln\left(\frac{-273.15 \exp(c) R(T_{if} + 273.15)}{L_f M_w T_{if}}\right)}{\ln(100Y_{w0})} \quad (72)$$

Below the initial freezing point ( $T < T_{if}$ ), the rate of ice crystallization being fast relative to the rate of heat transfer throughout the product thickness, the food is locally considered in equilibrium. Thus, in the partially frozen zone, the remaining liquid food solution is in equilibrium with ice. For a given temperature, activity of the water in the liquid phase is equal of the activity of the water in the ice phase (Fennema, 1981; Storey and Stainsby, 1970). Thus, water activity is defined as the ratio of ice and water saturation vapor pressures and is independent of the composition of the food (Figure 34) which is expressed by Equation (73).

$$a_{w(Y_w)} = \frac{P_{\text{sat},i(T)}}{P_{\text{sat},w(T)}} \quad (73)$$

where  $Y_w = Y_{w0} - Y_i$

Equation (73) combined with Equation (67), (68) and (69) leads to the following equation (Equation (74)) which allows estimating the ice fraction on a dry basis  $Y_i$  in the product as a function of temperature.

$$Y_i = Y_{w0} - \frac{1}{100} \left[ \frac{L_f M_w}{\exp(c) R} \left( \frac{1}{T+273.15} - \frac{1}{273.15} \right) \right]^{-1/r} \quad (74)$$

Nevertheless, the bound water can not crystallize so that the maximal value of ice content corresponds to the initial free water content in the product (Equation (75)).

$$Y_i \leq Y_{w0} - Y_{bw} \quad (75)$$

At a given temperature, Tylose contains carbohydrates and ash (mass fractions  $X_{ch}=23\%$  and  $X_a=0.6\%$ , specific heat capacity  $C_{p_{ch}}$  and  $C_{p_a}$ ), free and bound liquid water (mass fraction  $X_w=76.4\%$ , specific heat capacity  $C_{p_w}$ ) and ice (mass fraction  $X_i$ , specific heat capacity  $C_{p_i}$ ). The ice mass fraction is obtained from Equation (74). The specific heat capacity of Tylose at this temperature is then obtained as the weighted average of the heat capacity of the components (Equations (76)).

$$C_p = \sum_j (X_j C_{p_j}) \quad (76)$$

From Tylose mass specific heat capacity, Tylose enthalpy is then calculated as a function of temperature (Equation (77)). The reference temperature was chosen at  $T_{ref}=-40^\circ\text{C}$  ( $H_{cal(-40)}=0$ ).

$$H_{cal(T)} = \int_{T_{ref}}^T C_{p(T)} dT - X_{i(T)} L_f \quad (77)$$

where  $X_i$  is the ice fraction in the product on a humid basis.

The calculated enthalpies ( $H_{cal}$ ) were then compared with experimental ones ( $H_{exp}$ ) (Cleland and Earle, 1984) calculating the residues with Equation (78).

$$\text{residues} = \int_{T=-40^\circ\text{C}}^{T=20^\circ\text{C}} (H_{cal(T)} - H_{exp(T)})^2 dt \quad (78)$$

By minimizing the residues, following parameter values were obtained for Tylose:  $c=4.0$ ,  $Y_{bw}=0.61$  ( $X_{bw}=0.14$ ),  $r=1.5$  and  $b=-11.10^{-3} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ . Figure 35 shows the calculated enthalpies considering these parameter values in comparison with the experimental enthalpy curve.

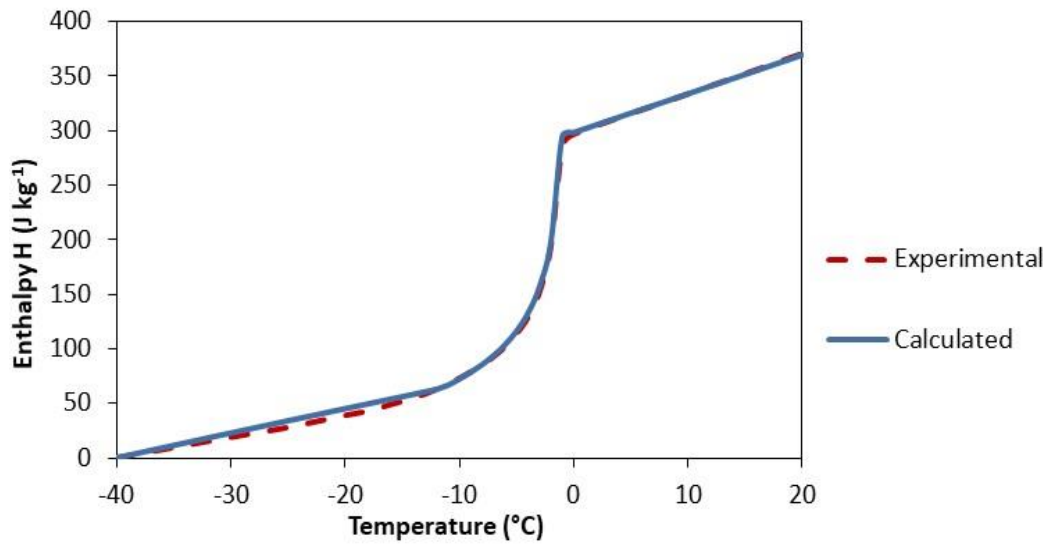


Figure 35 : Calculated enthalpies and experimental enthalpy curve according to temperature

Finally, for the numerical solving, the finite volume method was used for the spatial discretization. The mesh was refined near the product surface and a predictor corrector method was used for time integration. The problem was solved using Matlab® software.

#### 2.2.5. Model without considering internal water transfer

The complete model presented above was compared to a standard one which does not consider internal water transfer. The same equations were used for heat transfer by conduction inside the product. At the product surface, the heat transfer by convection and the refrigeration effect of water evaporation or ice sublimation (assuming pure water) was expressed with Equation (79).

$$-k \frac{\partial T}{\partial x} = h(T - T_g) + \varphi_{\text{vap}} L_{v-s} \quad (79)$$

$$\text{with } \varphi_{\text{vap}} = h_m (C_{\text{vsat}} - C_{\text{vs}})$$

Where  $C_{\text{vsat}}$  is the vapor concentration in equilibrium with pure water or ice and  $L_{v-s}$  is the latent heat of evaporation ( $T > T_{if}$ ) or sublimation ( $T < T_{if}$ ).

Equation (79) is sometimes written by introducing a global coefficient  $h'$  including the vaporization effects (Equation (80)).

$$-k \frac{\partial T}{\partial x} = h'(T - T'_g) \quad (80)$$

$$\text{with } h' = h + h_m \frac{dC_{\text{sat}}}{dT} L_{v-s}$$

This model does not take into account the resistance of water transfer through a dehydrated layer.

### 3. RESULTS AND DISCUSSION

#### 3.1. Validation against experimental data

Experiments done with Tylose samples provided data on total relative weight loss and core temperature kinetics during the freezing process for 6 freezing operating conditions.

Simulations were also done with the same Tylose sample characteristics and the same 6 freezing process conditions. For experiments as well as for simulations, process is stopped when product core temperature reaches  $-18^{\circ}\text{C}$  (experimental times presented in Table 10). Thanks to Equation(58), the experimental convective heat transfer coefficient  $h$  corresponding to each operating condition was calculated, results are presented in Table 10. These values were used as input freezing process parameters for simulations.

Table 10 : Experimental freezing times and calculated heat transfer coefficients for the 6 operating conditions

Temperature ( $T_g$ , $^{\circ}\text{C}$ )	Flow velocity ( $v_s$ , $\text{m s}^{-1}$ )	Time to reach $-18^{\circ}\text{C}$ at core (min)	Heat transfer coefficient ( $h$ , $\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$ )
-30	3.9	$43 \pm 3$	55
	7.7	$29 \pm 0$	94
-50	3.9	$30 \pm 2$	58
	7.7	$21 \pm 1$	99
-100	3.9	$14 \pm 1$	67
	7.7	$10 \pm 1$	116

#### 3.1.1. Sensitivity analysis of the numerical model

##### *Effect of tortuosity, thermal conductivity model and water diffusion coefficient*

Table 11 presents, for the freezing condition  $-30^{\circ}\text{C}/3.9 \text{ m s}^{-1}$ , the numerical results for the freezing time and the relative weight loss according to the tortuosity value of the dehydrated layer (from 1.0 to 2.0) and to the model used to estimate the thermal conductivity of the frozen product.

As it is shown on Table 11, the thermal conductivity models for the frozen product has a relatively small impact on the total freezing time. Indeed, the Biot number for the frozen product is below 1 (around 0.4 in this case) which means that the internal resistance of the Tylose plate is lower than the external resistance due to the small thickness of the plate. Moreover, model 1 estimates thermal conductivities only 8 % higher on average between  $-1.0^{\circ}\text{C}$  and  $-20^{\circ}\text{C}$  than model 2 and 3; model 2 and 3 are very close (1.3 % variation).

Table 11 : Numerical freezing time (min) and relative weight loss (%) according to the tortuosity value and the model used to estimate the thermal conductivity of the frozen product for the freezing condition  $-30^{\circ}\text{C}$ ,  $3.9 \text{ m s}^{-1}$

Experimental freezing time = $43 \pm 3 \text{ min}$		Tortuosity $\tau$				
		1.0	1.25	1.5	1.75	2.0
Thermal conductivity of the frozen product	Model 1	39.9	40.2	40.5	40.7	40.8
	Model 2	40.6	40.9	41.1	<b>41.3</b>	41.5
	Model 3	40.3	40.6	40.8	41	41.2

Experimental weight loss = $1.61 \pm 0.05 \%$		Tortuosity $\tau$				
		1.0	1.25	1.5	1.75	2.0
Thermal conductivity of the frozen product	Model 1	1.87	1.77	1.69	1.63	1.57
	Model 2	1.87	1.77	1.69	<b>1.62</b>	1.57
	Model 3	1.87	1.77	1.69	1.62	1.57

For tortuosity values, results indicate a large effect on the weight loss: increasing the tortuosity value significantly decreases the relative weight loss because the pore network is more complex and slows down the water vapor diffusivity throughout the dehydrated layer and so ice sublimation at the sublimation front. Thus, when tortuosity rises, the vaporization flux at the sublimation front lowers. Since water vaporization is endothermic, it speeds up the cooling and so, if the sublimation flux decreases, the freezing time increases.

These tables allow selecting the reference value for the tortuosity and the reference model to estimate the thermal conductivity. The grey cases on Table 11 correspond to the selected values: the reference tortuosity is 1.75 and the conductivity reference model is the one propose by Pham and Willix (1990)

Figure 36 presents the numerical and experimental temperature variation at product surface and core during freezing. Numerical curves were obtained using the reference tortuosity and the reference model of thermal conductivity.

Figure 36 reveals that for the core temperature, the model slightly underestimates the pre-cooling stage whereas the crystallization and sub-cooling period are well estimated. When introducing samples in the freezing cabinet, ventilation and nitrogen injection were stopped during the first minute of freezing. This can explained the small offset between experiments and simulations. For the surface temperature, temperature could not be measured exactly at the surface. The thermocouple was located approximately between 1 and 2 mm from the surface. The experimental temperature is close to the predicted one for a depth of 2 mm.

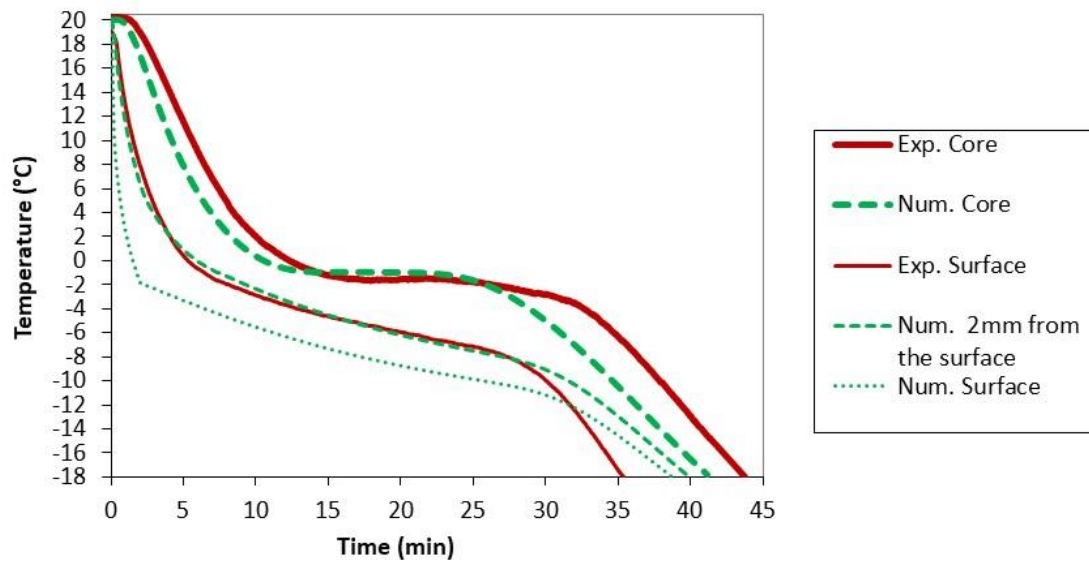


Figure 36 : Numerical and experimental surface and core temperatures variations during freezing (operating condition  $-30^{\circ}\text{C}/3.9\text{ m s}^{-1}$ )

For the freezing condition  $-30^{\circ}\text{C}/3.9\text{ m s}^{-1}$ , Figure 37 shows the experimental relative weight loss after 5, 10, 15, 30 and 45 minutes of freezing and the numerical prediction ( $\tau=1.75$  and reference model for the thermal conductivity). The simulation is run until 45 min for this comparison.

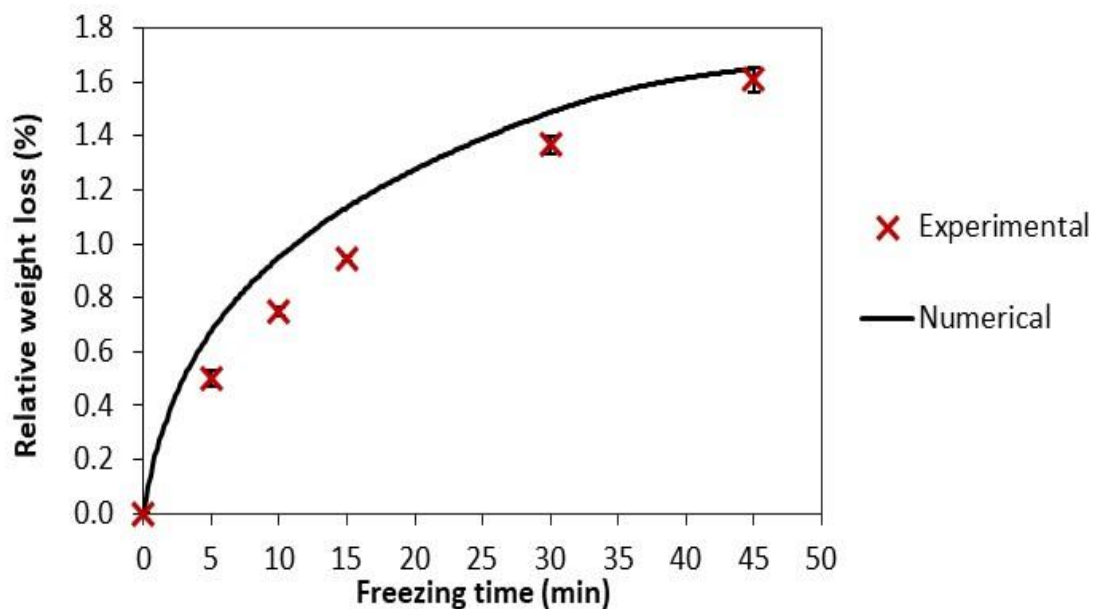


Figure 37 : Experimental and numerical relative weight loss variations over freezing time for the freezing condition  $-30^{\circ}\text{C}/3.9\text{ m s}^{-1}$

The numerical relative weight loss kinetics during freezing slightly overestimates the experimental one: +0.18 % after 5 min, +0.20 % after 10 min, +0.19 % after 15 min, +0.12 % after 30 min and +0.04 % at the end of freezing. However, the same trend is obtained: the



weight loss rate is high at the beginning (precooling stage) and gradually slows down during the freezing and the sub-cooling stage.

A sensitivity analysis according to the water diffusivity coefficient, multiplying it by 2 or dividing it by 2 with respect to the reference model given in Table 9, showed that it has a small impact on the total weight loss (when core temperature reaches  $-18^{\circ}\text{C}$ ). The largest impact is for the slowest freezing condition:  $-30^{\circ}\text{C}/3.9 \text{ m s}^{-1}$ , where dividing it by 2 decreases the total weight loss by 1.9 % and multiplying it by 2 increases it by 3.7 %. Indeed, for this freezing condition, the precooling stage is the longest, nevertheless, the predicted water activity at the product surface remains close to one during this period. Moreover, the predicted water content at the product surface decreases almost in the same way and is 67.8 % at the end of the precooling using the reference diffusivity, 65.4 % dividing the diffusivity by 2 and 68.3 % multiplying it by 2. The impact of the water activity coefficient is becoming even less noticeable for faster freezing rate as the product starts freezing almost instantaneously (no more water diffusion in the frozen product).

#### *Model without considering internal water transfer*

Table 12 compares results of total relative weight losses and freezing times obtained experimentally, predicted with the developed complete model (reference values for tortuosity and thermal conductivity model) or predicted with the simplified model that does not consider internal water transfer (presented in Section 2.2.5).

Table 12 : Total relative weight losses and freezing times obtained experimentally (Exp.), predicted with the developed model (Model) and predicted with the simplified model (Simp. Model)

Temperature ( $T_g$ , $^{\circ}\text{C}$ )	Heat transfer coefficient ( $h$ , $\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$ )	Relative weight loss (%)			Freezing time (min)		
		Exp.	Model	Simp. model	Exp.	Model	Simp.m odel
<b>-30</b>	55	$1.61 \pm 0.05$	1.62	2.65	$43 \pm 3$	41.3	37.1
	94	$1.56 \pm 0.07$	1.45	2.81	$29 \pm 1$	27.7	25.2
<b>-50</b>	58	$0.98 \pm 0.11$	1.10	1.57	$30 \pm 2$	22.9	22.2
	99	$0.85 \pm 0.15$	0.87	1.32	$21 \pm 1$	15.5	15.1
<b>-100</b>	67	$0.71 \pm 0.10$	0.43	0.50	$14 \pm 1$	10.6	10.6
	116	$0.46 \pm 0.03$	0.28	0.34	$11 \pm 1$	7.2	7.2

For weight losses, results are very different. The weight loss is overestimated by the simplified model for slow freezing ( $-30^{\circ}\text{C}$  and  $-50^{\circ}\text{C}$ ) in comparison to the experimental data and results predicted by the complete model. In this case, the resistance of water vapor transfer through the dehydrated layer cannot be neglected. For freezing at  $-100^{\circ}\text{C}$ , the weight loss is still overestimated by the simplified model in comparison to the complete one, but, it is closer to experimental data. In this case, the resistance of the dehydrated layer (thickness or tortuosity) may be overestimated by the complete model.

For freezing times, the simplified model gives slightly lower values than the complete model at  $-30^{\circ}\text{C}$  because it overestimates the cooling effect of vaporization. For low freezing temperatures ( $-50^{\circ}\text{C}$  and  $-100^{\circ}\text{C}$ ), the values obtained with the simplified model are close to the prediction of the complete model because the dehydrated layer is finer.

In conclusion, a model including internal water transfer, notably the resistance of water vapor transfer through the dehydrated surface layer, is necessary to accurately predict the weight loss but does not improve significantly the prediction of freezing time.

### 3.1.2. Total relative weight loss and freezing time: experimental and numerical results

Figure 38 compares the experimental data of total relative weight losses (when core temperature reaches  $-18^{\circ}\text{C}$ ) and the numerical ones ( $\tau = 1.75$  and reference model of thermal conductivity for the frozen product) according to the three freezing temperatures ( $-30^{\circ}\text{C}$ ,  $-50^{\circ}\text{C}$  and  $-100^{\circ}\text{C}$ ) and the two gas flow velocities ( $3.9\text{ m s}^{-1}$  and  $7.7\text{ m s}^{-1}$ ).

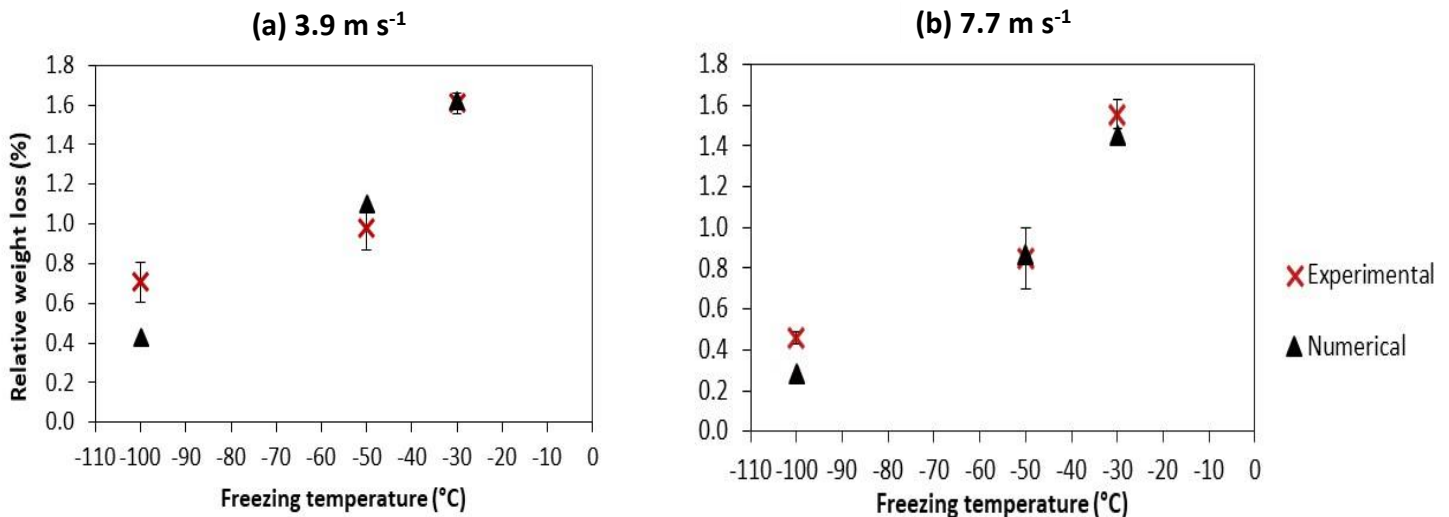


Figure 38 : Experimental total relative weight losses against numerical ones according to freezing temperatures and for a flow velocity of (a)  $3.9\text{ m s}^{-1}$  and (b)  $7.7\text{ m s}^{-1}$

The average absolute deviation between the numerical predictions and experimental values is 0.07. The difference is very low for the freezing conditions of  $-30^{\circ}\text{C}$  and  $-50^{\circ}\text{C}$ . Nevertheless, the gap is a little larger at  $-100^{\circ}\text{C}$ . The models tends to underestimate the total weight loss. This can be explained both by the lack of accuracy of the experimental data for total relative weight losses and of model parameters at this low freezing temperature. Regarding the experimental measurements, the time during which ventilation and nitrogen injection are switched off (about 1 min), when samples are introduced and initial weighing is done, is relatively long compared with the freezing time at this temperature (14 min for  $3.9\text{ m s}^{-1}$  and 10 min for  $7.7\text{ m s}^{-1}$ ). This may introduce some measurement artifacts and explain the larger difference between experimental and numerical results at  $-100^{\circ}\text{C}$ .

Figure 39 presents the experimental freezing times for the product core temperature to reach  $-18^{\circ}\text{C}$  in comparison with numerical ones ( $\tau = 1.75$  and reference model of thermal conductivity for the frozen product) according to the three freezing temperatures ( $-30^{\circ}\text{C}$ ,  $-50^{\circ}\text{C}$  and  $-100^{\circ}\text{C}$ ) and the two gas flow velocities ( $3.9\text{ m s}^{-1}$  and  $7.7\text{ m s}^{-1}$ ).

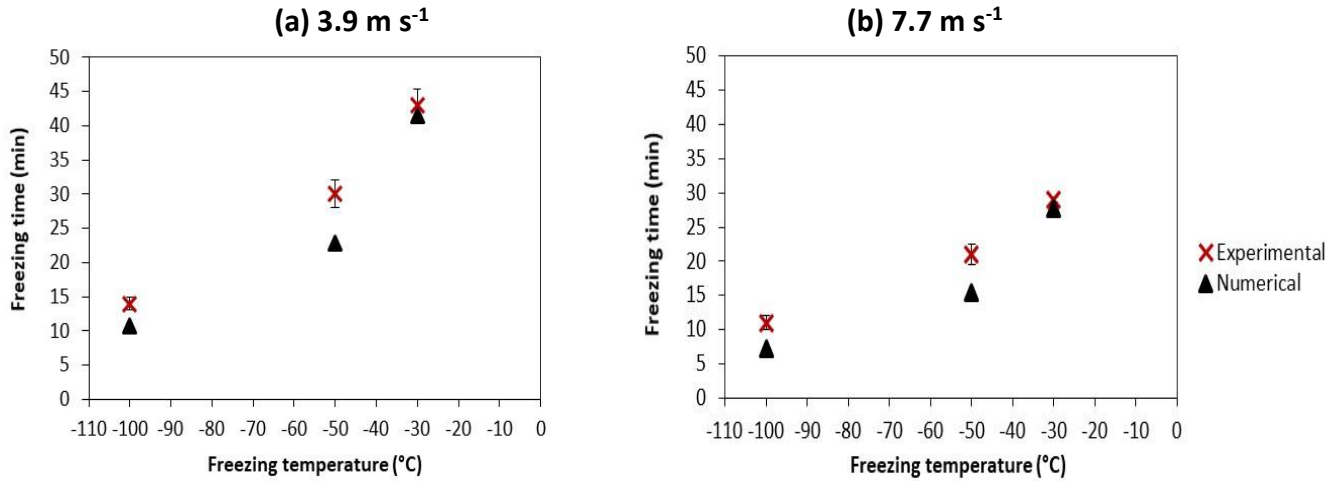


Figure 39 : Experimental freezing times for the core temperature to reach  $-18^{\circ}\text{C}$  against numerical ones according to freezing temperatures and for a flow velocity of (a)  $3.9\text{ m s}^{-1}$  and (b)  $7.7\text{ m s}^{-1}$

It appears that the experimental freezing time is always longer than the numerical one. This can be explained by the fact that, experimentally, the first minute of freezing is done without ventilation and nitrogen injection. Moreover, the super-cooling is not taken into account in the model, it is assumed that the system is always at equilibrium. In addition, product expansion due to freezing which is about 5 % is not included to the model, this can also explain an underestimation of the freezing time. Indeed, the thermal resistance of the frozen product is therefore underestimated.

For the validation of the dehydrated layer thickness, some measurements were done on frozen samples images obtained by X-ray micro-tomography. But, further work need to be done to improve the characterization method.

### 3.2. Influence of operating freezing conditions on predicted temperature and dehydration evolutions

Simulations were run ( $\tau = 1.75$  and reference model of thermal conductivity for the frozen product) until the product core temperature reach  $-18^{\circ}\text{C}$  for the 6 studied operating conditions. Figure 40 shows the influence of freezing temperature and flow velocity on product core temperature, surface temperature, relative weight loss and dehydrated layer thickness variation over freezing time.

On Figure 40a, a plateau can be observed for the core temperature when it reaches  $T_{if}$  ( $-1.0^{\circ}\text{C}$ ). Both freezing temperature and flow velocity have a great influence on the product freezing kinetics and on the progress of the dehydration front. Decreasing the gas temperature or increasing the flow velocity (higher  $h$ ) accelerates the heat transfer kinetics and thus the

product freezing kinetics. It takes less time for the thermal center to reach  $-18^{\circ}\text{C}$  and therefore time for water evaporation and ice sublimation is shorter. Moreover, for a lower gas temperature and a higher flow velocity, the product surface temperature decreases faster (Figure 40b): therefore, the water vapor concentration at the surface also decreases reducing the vapor flux from the product surface. Both phenomena mentioned previously lead to lower weight losses and thinner dehydrated layers (Figure 40c and Figure 40d). The less efficient freezing condition:  $-30^{\circ}\text{C}/3.9\text{ m s}^{-1}$  corresponds to a standard mechanical freezing process, it leads to a relative weight loss of 1.62 % and a dehydrated layer thickness of 0.318 mm. The freezing condition  $-50^{\circ}\text{C}/7.7\text{ m s}^{-1}$  corresponds to an efficient mechanical freezing process, it halves the relative weight loss (0.87 %) and the dehydrated layer thickness is 0.130 mm. The most efficient freezing condition is  $-100^{\circ}\text{C}/7.7\text{ m s}^{-1}$  which is a cryogenic freezing process, the relative weight loss is 0.28 %, it is a third of the weight loss get for the efficient mechanical process and 5.8 times less than the less efficient mechanical process. The dehydrated layer thickness is only 0.039 mm.

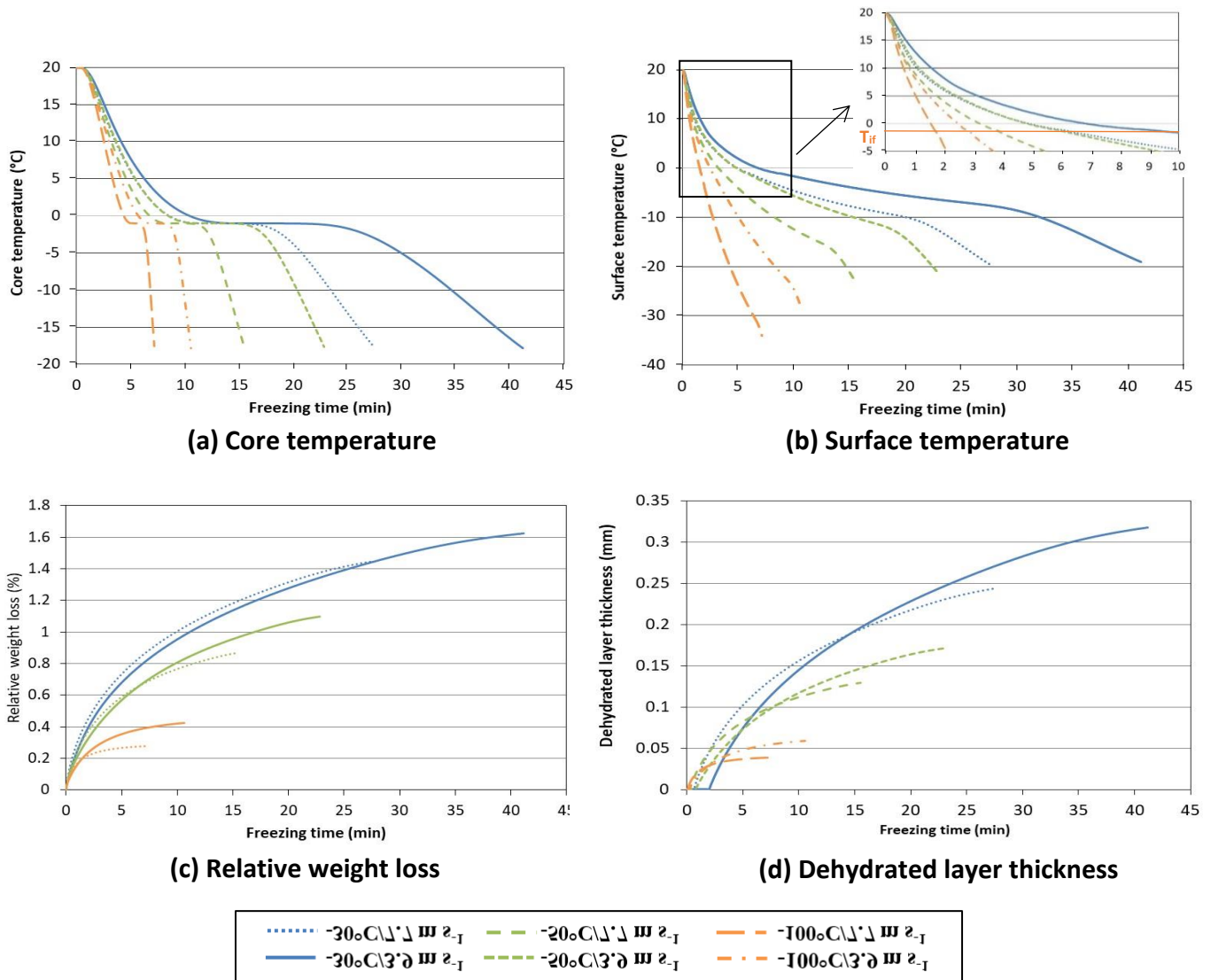


Figure 40 : (a) Core temperature, (b) surface temperature, (c) relative weight loss and (d) dehydrated layer thickness according to freezing time for the 6 freezing operating conditions

Figure 41 presents the total relative weight loss (when the product core temperature is at  $-18^{\circ}\text{C}$ ) due to water evaporation and due to ice sublimation (and unfrozen water evaporation) according to the 6 freezing operating conditions.

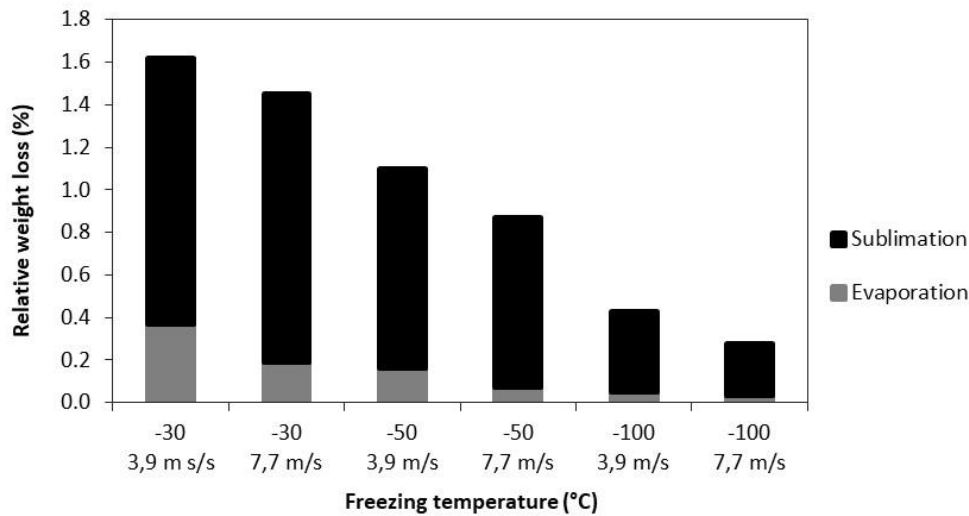


Figure 41 : Predicted total relative weight loss (water evaporation + ice sublimation) according to freezing operating conditions for Tylose

Figure 41 shows that the relative weight loss due to water evaporation ( $WL_{evap}$ ) during the first freezing stage is very low and negligible for freezing conditions  $-50^{\circ}\text{C}/7.7 \text{ m s}^{-1}$  ( $WL_{evap}=0.07 \%$ );  $-100^{\circ}\text{C}/3.9$  ( $WL_{evap}=0.05 \%$ ) and  $-100^{\circ}\text{C}/7.7 \text{ m s}^{-1}$  ( $WL_{evap}=0.03 \%$ ) because as it is shown on Figure 40b, product surface freezes almost instantly being in contact with the very cold and highly ventilated environment.

#### 4. CONCLUSIONS

A numerical model for predicting freezing time, weight loss during freezing and thickness of a dehydrated layer at the product surface for unwrapped non-porous food products was developed. A methodology was established to accurately determine and link expressions to calculate water activity, initial freezing temperature and ice fraction formed in the product. These correlations were set thanks to Clausius-Clapeyron phase equilibrium equations and thanks to experimental data related to the variation of the product enthalpy as a function of temperature.

Numerical results of relative weight loss were compared to experimental ones obtained with Tylose samples for 6 operating conditions in the mechanical and cryogenic freezing field. Results showed a good agreement between numerical and experimental data.

This numerical model allows studying the influence of the freezing operating conditions: freezing temperature and gas flow velocity on the product freezing kinetics, the relative weight loss and the thickness of the dehydrated layer due to ice sublimation at its surface.

This predictive tool is reliable and can be applied for various food materials both for mechanical and cryogenic freezing conditions.

### ACKNOWLEDGEMENTS

The authors gratefully acknowledge the financial support granted by the CIFRE department (Conventions Industrielles de Formation par la Recherche) from the French ANRT (Association Nationale Recherche et Technologie).

### NOMENCLATURE

$a_w$	Water activity	$b, c, r$	Parameters for water activity expression ( $b$ in $^{\circ}\text{C}^{-1}$ )
$C_{dm}$	Dry matter concentration in the product (kg of dry matter $\text{m}^{-3}$ of product)	$C_p$	Product mass specific heat capacity ( $\text{J kg}^{-1} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ )
$C_{papp}$	Product apparent mass specific heat capacity ( $\text{J kg}^{-1} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ )	$C_{pg}$	Gas mass specific heat capacity ( $\text{J kg}^{-1} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ )
$C_{i-veq}$	Water vapor concentration in equilibrium with ice at the product surface ( $\text{kg m}^{-3}$ )	$C_{pj}$	Mass specific heat capacity of the component $j$ ( $\text{J kg}^{-1} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ )
$C_{vs}$	Water vapor concentration in the surrounding gas ( $\text{kg m}^{-3}$ )	$C_{vsat}$	Saturation water vapor concentration ( $\text{kg m}^{-3}$ )
$C_w$	Liquid water mass concentration ( $\text{kg m}^{-3}$ )	$C_{w-veq}$	Water vapor concentration in equilibrium with liquid water at the product surface ( $\text{kg m}^{-3}$ )
$D_v$	Water vapor diffusivity ( $\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$ )	$D_w$	Water diffusivity ( $\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$ )
$e$	Thickness of the dehydrated layer (m)	$h$	Convective heat transfer coefficient ( $\text{W m}^{-2} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ )
$h'$	Global convective heat transfer coefficient ( $\text{W m}^{-2} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ )	$H_{cal}$	Calculated enthalpy ( $\text{J kg}^{-1}$ )
$H_{exp}$	Experimental enthalpy ( $\text{J kg}^{-1}$ )	$h_m$	External mass transfer coefficient ( $\text{m s}^{-1}$ )
HR	Relative humidity (%)	$k$	Product thermal conductivity ( $\text{W m}^{-1} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ )
$k_{dl}$	Thermal conductivity of the dehydrated layer ( $\text{W m}^{-1} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ )	$k_g$	Gas thermal conductivity ( $\text{W m}^{-1} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ )
$k_j$	Thermal conductivity of the component $j$ ( $\text{W m}^{-1} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ )	$k_{pa}$	Thermal conductivity of the cryo-concentrated solution calculated with a parallel model ( $\text{W m}^{-1} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ )

*Chapitre 2 : Etude expérimentale et modélisation de la déshydratation d'aliments pendant la congélation*

---

L	Length of the sample (plate) (m)	L <sub>f</sub>	Latent heat of fusion (J kg <sup>-1</sup> )
L <sub>v-s</sub>	Latent heat of evaporation or sublimation (J kg <sup>-1</sup> )	L <sub>s</sub>	Latent heat of ice sublimation (J kg <sup>-1</sup> )
L <sub>v</sub>	Latent heat of water evaporation (J kg <sup>-1</sup> )	M <sub>w</sub>	Water molar mass (kg mol <sup>-1</sup> )
Nu	Nusselt number	Pr	Prandtl number
P <sub>sat,i</sub>	Saturation pressure of water vapor in equilibrium with ice (Pa)	P <sub>sat,w</sub>	Saturation pressure of water vapor in equilibrium with liquid water (Pa)
R	Universal gas constant (8.314 J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> )	Re	Reynolds number
Sc	Schmidt number	t	Time (s)
T	Product temperature (°C)	T <sub>if</sub>	Initial freezing temperature (°C)
T <sub>m</sub>	Mean temperature between the product surface and the	T <sub>ref</sub>	Reference temperature (°C)
T <sub>g</sub>	Temperature of the surrounding gas (°C)	T <sub>s</sub>	Temperature of the product surface (°C)
v <sub>j</sub>	Volumetric fraction of the component j	V <sub>pore</sub>	Volume of pores (m <sup>3</sup> )
v <sub>s</sub>	Flow velocity in the surrounding gas (m s <sup>-1</sup> )	V <sub>tot</sub>	Total volume (m <sup>3</sup> )
x	Location in the product (m)	X <sub>i</sub>	Mass fraction of ice
X <sub>j</sub>	Mass fraction of the component j	X <sub>bw</sub>	Mass fraction of bound water
Y <sub>i</sub>	Ice content (kg of ice kg <sup>-1</sup> of dry matter)	Y <sub>w</sub>	Liquid water content (kg of water kg <sup>-1</sup> of dry matter)
Y <sub>bw</sub>	Bound water content in dry basis (kg of water kg <sup>-1</sup> of dry matter)	Y <sub>w0</sub>	Initial water content of the product in dry basis (kg of water kg <sup>-1</sup> of dry matter)
α	Geometric factor (α = 0 for an infinite plate, α = 1 for a cylinder and α = 2 in case of a sphere)	ε <sub>dI</sub>	Porosity of the dehydrated layer
μ <sub>g</sub>	Gas dynamic viscosity (Pa s)	φ <sub>evap</sub>	Water evaporation flux (kg m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> )
φ <sub>h-s</sub>	Heat flow at product surface (W m <sup>-2</sup> )	φ <sub>vap</sub>	Vaporization (ice sublimation and unfrozen water evaporation) flux (kg m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> )
ρ	Product density (kg m <sup>-3</sup> )	ρ <sub>g</sub>	Gas Density (kg m <sup>-3</sup> )

$\rho_j$  Density of the component j ( $\text{kg m}^{-3}$ )       $\tau$  Tortuosity of the dehydrated layer



# **Chapitre 3 : Etude expérimentale et modélisation de la cristallisation de l'eau contenue dans les aliments**



## **Chapitre 3 : Etude expérimentale et modélisation de la cristallisation de l'eau contenue dans les aliments**

### **Partie 1 : Etude expérimentale de la cristallisation de l'eau dans de la viande hachée de bœuf (5 % de matière grasse)**

#### **1. Introduction et objectifs de l'étude**

Dans le chapitre précédent, nous avons étudié la congélation macroscopiquement au niveau des transferts de chaleur et d'eau. Nous allons désormais nous intéresser à la congélation au niveau microscopique, à l'échelle du cristal. Pour ce faire, l'objectif du travail présenté dans cette partie était la visualisation et la caractérisation des cristaux de glace dans de la viande hachée de bœuf (5 % de matière grasse) après congélation afin d'étudier l'influence de la vitesse de congélation sur la cristallisation. Le travail a été axé sur la mise en place et la validation de protocoles expérimentaux, puis, la réalisation d'une campagne expérimentale.

#### **2. Principaux résultats**

Pour réaliser cette étude, nous avons décidé d'adapter à notre produit une nouvelle méthode d'imagerie et de caractérisation de la cristallisation dans des aliments congelés : l'observation par micro-tomographie à rayon X sur les produits congelés. Cette technique a déjà été utilisée au sein du laboratoire avec succès sur de la pomme et de la carotte. Au total 6 conditions opératoires ont été étudiées en utilisant ce moyen d'analyse.

Nous avons souhaité confronter les résultats avec ceux obtenus par d'autres méthodes. Ainsi, nous avons également observé, pour deux conditions de congélation ( $-30^{\circ}\text{C}$  et  $-100^{\circ}\text{C}/3,9 \text{ m s}^{-1}$ ), la cristallisation ou plutôt les pores apparus après sublimation de la glace sur des échantillons congelés puis lyophilisés. Les échantillons lyophilisés ont été imagés par micro-tomographie à rayon X, par microscopie optique en fluorescence et par microscopie électronique à balayage. Enfin, nous avons eu l'opportunité de réaliser des observations en cryo-microscopie électronique à balayage sur des échantillons congelés. Ces résultats ne sont pas présentés dans l'article soumis mais sont présents dans l'annexe qui suit.

La micro-tomographie à rayon X sur les échantillons congelés et lyophilisés a fourni une approche quantitative précise tandis que les autres méthodes sont d'ordre qualitatif.

L'ensemble des résultats souligne l'influence de la vitesse de congélation sur les distributions de tailles et le nombre de cristaux.

#### **3. Perspectives**

Au cours de ce travail, une nouvelle méthodologie (observation et traitement d'images) a été adaptée à notre produit d'étude. Elle pourra de nouveau être utilisée pour

l'étude de la cristallisation dans la viande avec d'autres conditions opératoires de congélation voire d'autres types de congélation (congélation sous pression ou assistée par micro-ondes par exemple). Cependant, cette méthode demande de connaître le niveau d'atténuation des rayons X par la matrice cryo-concentrée non congelée présente dans le produit congelé. Nous avons déterminé cette donnée par différence entre l'histogramme d'atténuation obtenu pour les échantillons congelés et ceux des autres matériaux de référence présents dans la viande hachée (glace et gras). Il aurait été préférable d'obtenir directement l'histogramme d'atténuation de cette matrice en analysant un échantillon par micro-tomographie à rayon X dans les mêmes conditions que le produit congelé. La difficulté est de recréer cette solution cryo-concentrée, nous avons essayé plusieurs méthodes. Pour chacune, nous avons commencé par presser la viande hachée de bœuf afin de récupérer l'exsudat que nous avons filtré pour retirer le gras. Afin de concentrer ce « jus », nous avons essayé la vaporisation sous vide mais malgré une température d'évaporation de 40°C, cela a dénaturé les protéines. Puis, nous avons tenté de cryo-concentrer le « jus » en le congelant dans une sorbetière puis en le centrifugeant, mais la concentration obtenue n'était pas suffisante et nous étions limitées par le dispositif de séparation de la phase liquide de la glace. Enfin, nous avons essayé de faire précipiter les protéines contenues dans le « jus » afin de les re-solubiliser ensuite à la concentration souhaitée. Néanmoins, ces trois techniques n'ont pas donné les résultats désirés. Nous avons songé à une quatrième technique que nous n'avons pas pu mettre à l'épreuve. Il s'agit de lyophiliser un échantillon de viande hachée, de récupérer la matière sèche et de la solubiliser à la concentration souhaitée.

**4. Article soumis à Journal of Food Engineering :**

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

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

**Violette MULOT<sup>(a,b,c)</sup>, Fatou-Toutie NDOYE<sup>(a)</sup>, Hayat BENKHELIFA<sup>(a,b)</sup>,  
Didier PATHIER<sup>(c)</sup>, Denis FLICK<sup>(a,b)</sup>**

<sup>(a)</sup>IRSTEA, Génie des Procédés Frigorifiques (GPAN)  
Antony, F-92160, France, violette.mulot@irstea.fr

<sup>(b)</sup>AgroParisTech, Inra, Université Paris-Saclay,  
UMR Ingénierie, Procédés, Aliments (GENIAL)  
Massy, F-91300, France

<sup>(c)</sup>Air Liquide, Paris Innovation Campus  
Jouy-en-Josas, F-78350, France

### **ABSTRACT**

The freezing rate determines the ice crystal size distribution and morphology. Ice crystal characteristics may have a direct impact on the microstructure of food products, providing irreversible cell and tissue damages resulting in quality losses. In this paper, an innovative method was used for imaging and quantifying ice crystals directly in frozen samples of minced beef by X-ray micro-computed tomography. The results were compared to those obtained by X-ray micro-computed tomography on freeze-dried samples. The effects of the freezing rate on ice crystal characteristics were studied for various mechanical and cryogenic freezing operating conditions. It was pointed out that crystals become 2.5 times smaller when the freezing temperature goes down from -30°C to -100°C. These crystals are also more numerous with a narrower distribution. Fluorescence optical microscopy and electron scanning microscopy were also used to do qualitative analysis. These results confirmed the effect of the freezing temperature on ice crystal sizes.

Keywords: Ice crystals; X-ray micro-computed tomography; Minced beef; Cryogenic freezing; Mechanical freezing.

### **1. INTRODUCTION**

Freezing allows preserving foods and extending their shelf life by reducing the product temperature and converting liquid water to ice thanks to water crystallization. Crystallization involves two steps: nucleation followed by crystal growth. Nucleation is the precipitation of water molecules due to a sub-cooling under the equilibrium fusion temperature: the system then evolves to reach the thermodynamic equilibrium by nucleation (Kashchiev and van Rosmalen, 2003). If the nuclei size is sufficient, they will grow until reaching a crystalline equilibrium. The crystal growth is controlled by the thermal resistance (the rate of removal of water solidification latent heat), the water diffusion resistance from the liquid phase to the crystal surface and the resistance to the incorporation of water molecules to the crystal. Thus,

the nucleation and crystal growth rates determine the crystal number and size and are controlled by the freezing rate and the nature and concentration of solutes contained in the solution.

In the case of a slow freezing rate, the system has more time to reach the equilibrium and the sub-cooling is low: the nucleation rate is low whereas the crystal growth rate is high. So, a small number of large ice crystals is formed. On the contrary, with a fast freezing rate, the sub-cooling is high and the nucleation rate is higher than the crystal growth rate, numerous small ice crystals are formed.

Several authors experimentally demonstrated that increasing the freezing rate leads to numerous, round and small ice crystals in various food products : bakery dough (Ban et al., 2016; Mousavi et al., 2005), fish (Kaale and Eikevik, 2013; Kobayashi et al., 2015) and meat (Mousavi et al., 2007). Moreover, fast freezing promotes crystallization in both intracellular and extracellular media whereas they are preferentially formed in the extracellular medium with irregular shapes using slow freezing (Kim et al., 2015; Muela et al., 2010). Indeed, as the solute concentration is initially lower in the extracellular medium, the initial freezing temperature of the extracellular water is higher than the one in the intracellular water (Leiter and Gaukel, 2016).

For food and biological products, ice crystal characteristics (shape and location) have a direct impact on their microstructure because they may provide irreversible cell and tissue damages resulting on quality losses (Alizadeh et al., 2007; Boonsumrej et al., 2007; Kim et al., 2015; Muela et al., 2010). The food microstructure designates the microscopic organization of its components determining the physical, rheological and sensorial properties. One of the most important physical damage is the rupture of cell walls (or membranes) due to ice crystals growth. In the case of slow freezing, ice mainly formed in the extracellular medium increases the solute concentration that becomes higher than in the intracellular medium: cells dehydrate by osmose which causes their retraction and a collapse of the structure. Moreover, in the case of needle ice crystal in the extracellular medium, the cell walls (or membranes) can be damaged. During thawing, cells are partly or completely emptied of their liquid content leading to drip loss (Anese et al., 2012).

Various techniques exist for crystallization observation and for understanding how freezing operating conditions determine crystal characteristics and food product quality. Crystal imaging can be performed by using optical microscopy but it requires sample preparation procedures including fixing for freeze-substitution method, coating, staining for contrast enhancement and cutting for observation at ambient temperature (Alizadeh et al., 2007; Anese et al., 2012; Molina-Garcia et al., 2004; Sanz et al., 1999).

Another indirect method is the electron microscopy (scanning electron microscopy-SEM or transmission electron microscopy-TEM) which requires the freeze-drying of the frozen sample (Tu et al., 2015) where voids resulting from ice crystal removal after sublimation are considered (Ngapo et al., 1999b). This technique, as optical microscopy, could cause many structure modifications due to the intensive sample preparation. However, artefacts may be reduced with cryo-microscopy techniques by using a microscope equipped with a cooling

stage or a cooling chamber (Ban et al., 2016) or a microscope directly placed in a cold room (Cogné et al., 2003; Hernández Parra et al., 2018).

Nevertheless, microscopy techniques lead to 2D images which are greatly dependant on the selected plane and provide incomplete information as the whole sample is not visualized. Therefore, new imaging techniques such as magnetic resonance imaging (MRI), confocal laser scanning microscopy (CLSM), and X-ray micro-computed tomography (X-ray  $\mu$ CT) are used to introduce fewer artefacts and to obtain 3D analysis of the food microstructure. MRI permits to study crystallization and to characterize phase transition in foods (freezing and thawing for example) quantifying the relative mobility of molecules in a sample. But resolution is often limited (Grenier, 2003). CLSM allows capturing 2D images throughout the thickness of the sample and reconstructing from these images the 3D volume. The crystal growth during the freezing process was imaged using this technique (Baier-Schenk et al., 2005; Marcellini et al., 2016). The X-ray  $\mu$ CT technique consists in measuring the level of attenuation of X-rays which is a function of the atomic number, the local density and the thickness of the material (Mousavi et al., 2005). This technique was used for the study of crystallization on freeze-dried food samples observed at ambient temperature (Kobayashi et al., 2014; Mousavi et al., 2005, 2007; Ullah et al., 2014; van Dalen et al., 2013; Zhao and Takhar, 2017). However, in these latter studies, even if the 3D microstructure is analyzed, freeze-drying was used prior to analysis and could still imply artefacts by structure shrinkage (Rambhatla et al., 2005; Voda et al., 2012).

Direct measurements on frozen samples using X-ray  $\mu$ CT was performed by Medebacha et al. (2013) and van Dalen et al. (2009) who studied crystallization in ice cream by coupling the X-ray  $\mu$ CT with a cooling stage. More recently, f developed and validated an advanced method of X-ray  $\mu$ CT imaging to study the 3D microstructure of more complex frozen food with cellular matrix (apple), without requiring a freeze-drying step. The method developed is based on the prior knowledge of the attenuation coefficient of each of the constituting materials of the product as reference components.

The objective of the present study was to quantify 3D ice crystals in frozen minced beef according to the freezing rate (mechanical and cryogenic freezing operating conditions). Crystal analysis was made using an X-ray  $\mu$ CT imaging methodology directly applicable on frozen samples. Results obtained with this method were compared and confirmed with the analysis of micro-tomographic data acquired on freeze-dried samples. Additional qualitative analysis using fluorescence optical microscopy and electron scanning microscopy on freeze-dried samples were also carried out to confirm the effect of the freezing temperature on ice crystal sizes.

## 2. MATERIALS AND METHODS

### 2.1. Patty and sample preparation

Patties (length = 110 mm, width = 80 mm, height = 18 mm) were molded using 5 % fat fresh minced beef bought in a local supermarket. The total mass of minced beef used to mold a patty was 125.0 g. Lateral faces of patties were insulated with 1-cm-thickness expanded polystyrene (thermal conductivity =  $0.033 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) in order to consider only 1D heat transfer during the freezing process. In each patty, plastic straws (diameter = 6 mm, height = 18 mm) were inserted (Figure 42) to be imaged after freezing by X-ray  $\mu$ CT. Each straw contained 0.60 g of meat.

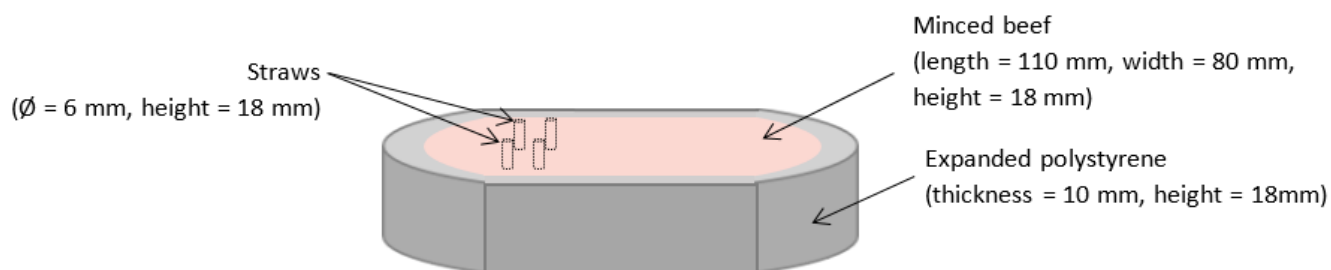


Figure 42 : : Insulated patty with 4 straws

In each patty, a calibrated type-T thermocouple (precision  $0.1^\circ\text{C}$ ) was used for the core temperature recording. Thermocouples were equipped with a needle so that they could be accurately positioned. They were inserted from the sample lateral side along isotherms, so that conduction along the thermocouples is minimized.

Before freezing, patties were placed for 3 hours in a climatic chamber at  $20^\circ\text{C}$ .

### 2.2. Freezing process

Patties were frozen in a freezing cabinet until their core temperature reached  $-18^\circ\text{C}$ . Six freezing operating conditions were studied (Table 13) : three gas temperature ( $-30^\circ\text{C}$ ,  $-50^\circ\text{C}$  and  $-100^\circ\text{C}$ ) and two gas flow velocities ( $3.9 \text{ m s}^{-1}$  and  $7.7 \text{ m s}^{-1}$ ). All these freezing conditions were provided by the same freezing cabinet, which can work both under mechanical or cryogenic freezing conditions thanks to a temperature control based on a nitrogen injection.

Table 13 : Freezing operating conditions and freezing rates

Gas temperature ( $^\circ\text{C}$ )	Gas flow velocity ( $\text{m s}^{-1}$ )	Freezing rate ( $^\circ\text{C min}^{-1}$ )
<b>-30</b>	A 3.9	0.9
	7.7	1.4
<b>-50</b>	3.9	1.4
	7.7	2.0
<b>-100</b>	B 3.9	3.3
	7.7	4.5



One patty including 3 plastic straws was frozen per freezing operating conditions. An additional patty with 4 plastic straws was frozen for extreme freezing temperatures:  $-30^{\circ}\text{C}$  and  $-100^{\circ}\text{C}$  ( $3.9\text{ m s}^{-1}$ ) respectively called A and B conditions in the rest of the paper (Table 13). At the end of freezing, patties were placed for one week in a static freezing cabinet at  $-20^{\circ}\text{C}$ . Then, patties were broken and straws were recovered to analyze crystals in the frozen meat.

### **2.3. Freeze-drying**

For A and B conditions, once samples (4 straws per operating condition) were imaged by X-ray  $\mu\text{CT}$  at frozen state, they were placed for 2 hours in a static freezing cabinet at  $-80^{\circ}\text{C}$ . Then, samples were freeze-dried for 24 hours at  $-85^{\circ}\text{C}$  with a final pressure of 0.02 mbar (Bioblock Alpha 2-4 LD plus, Christ<sup>®</sup>, Osterode am Harz, Germany). At the end of freeze-drying, samples were placed in a hermetic box containing a drying agent.

### **2.4. Imaging ice crystals in frozen and freeze-dried meat**

For each freezing operating conditions studied, three frozen minced beef samples were analyzed by X-ray  $\mu\text{CT}$ .

For A and B conditions, four additional minced beef samples per condition were analyzed. First, they were kept frozen and imaged by X-ray  $\mu\text{CT}$ . Then, these samples were freeze-dried according to the procedure described in section 2.3. Once freeze-dried, samples were analyzed again by X-ray  $\mu\text{CT}$  to observe and study the voids created by ice crystal sublimation. Finally, half of the freeze-dried samples (2 samples per operating condition) were analyzed by fluorescence optical microscopy (FOM) with an inverted microscope and the other half were analyzed by electron scanning microscopy (SEM).

#### *2.4.1. X-ray micro-computed tomography (X-ray $\mu\text{CT}$ )*

##### *Image acquisition on frozen and freeze-dried samples*

Frozen samples were removed from patties and analyzed by X-ray  $\mu\text{CT}$  (RX Solution DeskTom 130<sup>®</sup>, Chavanod, France).

Frozen samples were placed in a cooling stage consisting in a cylindrical double jacket box containing phase change material (PCM), in order to maintain the sample temperature at  $-20^{\circ}\text{C}$  during the entire scanning time. The PCM is a 25 % w/w NaCl solution gelled with a 5 % commercial gum blend (Germantown Premium IC Blend, Danisco). The cylindrical box was surrounded by 1-cm-thickness polystyrene foam for insulation. For freeze-dried samples, data acquisition was done at ambient temperature without requiring the cooling stage.

Both frozen and freeze-dried samples were positioned in the  $\mu\text{CT}$  so that their middle part is analyzed with a voxel resolution of  $8.96\text{ }\mu\text{m}$ . 896 projection images were captured over a  $360^{\circ}$  rotation with a step size of  $0.4^{\circ}$ . The system was operating at a X-ray tube voltage of 50 kV and a current intensity of  $160\text{ }\mu\text{A}$ . The total scanning time per sample was 12 min.

XAct 2<sup>®</sup> software (RX Solution, Chavanod, France) was used to reconstruct 3D volume from raw images using the filtered back-projection algorithm and applying ring artifact filter and

phase contrast correction for better image quality. From this volume reconstruction, more than 1100 slices were provided in 8-bits resolution (grey scale levels between 0 and 255) for rapid computational load during image processing.

#### ***Attenuation coefficient of reference materials***

The attenuation coefficient of reference materials contained in frozen minced beef must be known for segmentation and image post processing. As air spaces are clearly contrasted from other materials, they can be easily segmented. However, this is not the case for the other constituting components of foods. Indeed, atomic numbers of food materials are very close and X-rays used are polychromatic, so, unique components in tomographic images of foods may be difficult to distinguish. Thus, it is necessary to know the attenuation levels of reference materials (pure fat, ice and unfrozen matrix) observed using the same setting conditions as frozen samples.

X-ray attenuation coefficients of fat in frozen beef was determined by scanning pure beef fat bought in a butcher shop and frozen at  $-20^{\circ}\text{C}$ . The levels of attenuation of pure ice crystals was obtained by imaging distilled water frozen at  $-20^{\circ}\text{C}$ . The levels of attenuation of the concentrated unfrozen matrix are known to be higher than the ones of the other components (higher density). Thus, the corresponding grey values were obtained by subtracting the levels of attenuation of air, pure ice and fat from the frozen minced beef levels of attenuation histogram as it will be shown in Section 3.2.1.

#### ***Image processing***

After  $\mu\text{CT}$  acquisition and 3D volume reconstruction, data are load on Avizo 9.2.0<sup>®</sup> software (FEI VSG, Bordeaux, France) for image analysis. As the whole volume image also includes the wall of the plastic straw and elements that are not part of the sample, a cubic sub-volume ( $360 \times 360 \times 360$  voxels equivalent to a volume of  $33.7 \text{ mm}^3$ ) was cropped at the center of the reconstructed 3D volume. This sub-volume is considered as representative of the whole sample (representative elementary volume—REV) thanks to the REV analysis method proposed by Mendoza et al. (2007). This method was applied by Vicent et al. (2017) on frozen apple and Vicent et al. (2019) on frozen carrots. For carrots, the authors compared the representativeness of 6 different sub-volumes from  $0.18$  to  $123.8 \text{ mm}^3$  and demonstrated that there is no significant difference for sub-volumes from  $27.71 \text{ mm}^3$  to the largest one ( $123.8 \text{ mm}^3$ ). Mendoza et al. (2007) Mendoza et al. (2007)

During X-ray  $\mu\text{CT}$  acquisitions, the intensity level of X-rays going through a sample is collected on an imager. This technique indicates the level of attenuation of X-rays by the sample (depending on material density, thickness and atomic number). Data are translated as a grey level histogram that represents the frequency of pixels (or voxels in 3D) corresponding to a certain level of attenuation (grey level).

In the selected sub-volume, images of frozen samples reveal four main materials from low to high density: air voids (dark), fat (dark grey), ice (intermediate grey) and unfrozen matrix

which consists on the remaining unfrozen liquid water, solutes and insoluble materials (light grey) as can be seen on Figure 43.

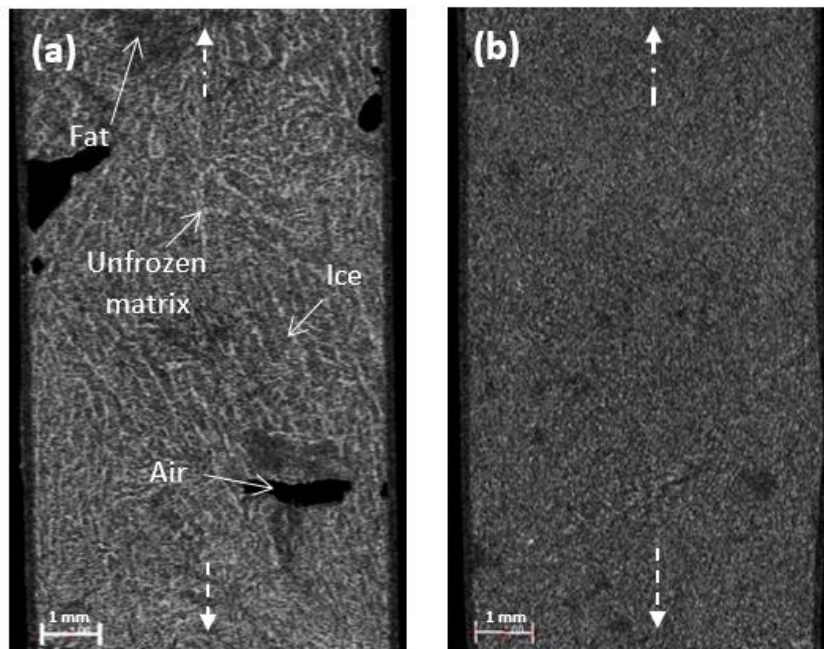


Figure 43 :  $\mu$ CT longitudinal slices of (a) minced beef frozen at  $0.9^{\circ}\text{C min}^{-1}$  (A condition) and (b) minced beef frozen at  $3.3^{\circ}\text{C min}^{-1}$  (B condition). Dotted white arrows represent the direction of the heat flux during freezing.

Freeze-dried samples present only air voids (black), fat (dark grey) and dry matter (light grey) as shown on Figure 44.

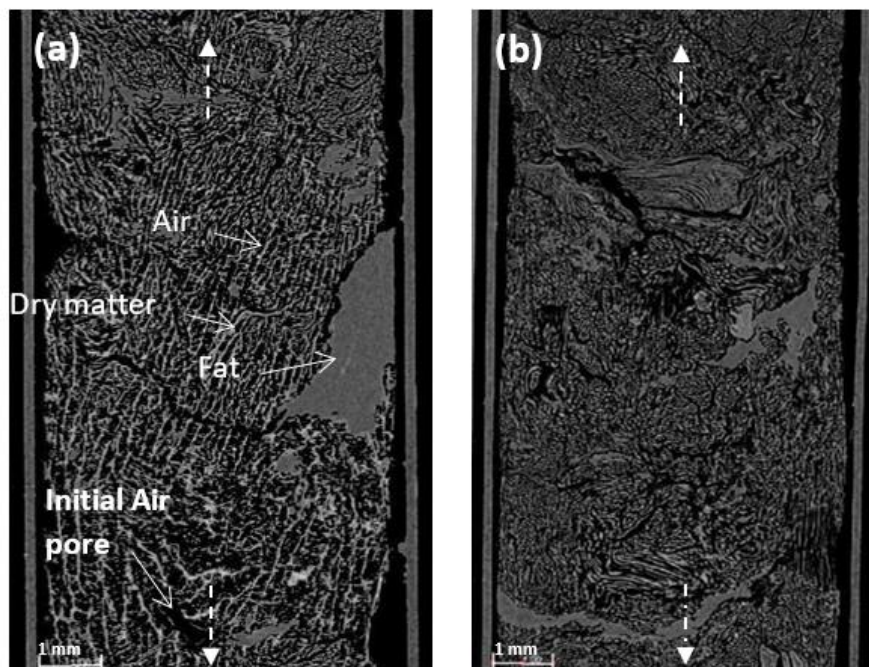


Figure 44 :  $\mu$ CT longitudinal slices (parallel to the heat flux) of freeze-dried minced beef frozen at (a)  $0.9^{\circ}\text{C min}^{-1}$  (A condition) and (b)  $3.3^{\circ}\text{C min}^{-1}$  (B condition). Dotted white arrows represent the direction of the heat flux.

In both cases, images were segmented thanks to the grey level of the reference materials obtained as described in the previous section ("Attenuation coefficient of reference materials").

In our case, ice is the phase of interest. So, once the image has been segmented, only the ice phase or the air phase for freeze-dried samples is considered for further image processing (binary image). Image processing is based on the fact that water crystallizes as pure ice, meaning that crystals are separated from each other by unfrozen matrix. Nevertheless, some ice crystals are connected and must be separated using a watershed algorithm. Thus, the watershed algorithm method, developed in the case of frozen apple and carrot (Vicent et al., 2019; Vicent et al., 2017), was successfully applied. A set of separated and labelled ice crystals is obtained. The image of separated ice crystals was superimposed to the initial  $\mu$ CT image in order to verify the accuracy of the image processing carried out.

For the data analysis, ice crystals crossing the borders of the chosen sub-volume were suppressed using a border kill module. Ice crystals data were exported to Excel<sup>®</sup> to analyze their size distribution with at least 3 replicates per operating condition for frozen samples (7 for A and B operating conditions) and 4 replicates per operating condition for freeze-dried samples.

#### *2.4.2. Fluorescence optical microscopy (FOM)*

After  $\mu$ CT analysis, half of the freeze-dried samples (2 replicates for A and B conditions) were observed by FOM with an inverted microscope (Zeiss AxioVision optical<sup>®</sup>, Jena, Germany). For these observations, each sample was positioned longitudinally flat in a mold (diameter = 20 mm, height = 20 mm) and placed in a vacuum chamber. Epoxy resin with fluorescein was poured in these molds. The vacuum was maintained for one hour in the chamber before the pressure was gradually raised to the atmospheric pressure so that the fluorescent resin can fill the pores. After 12 hours, the resin was hardened and the sample was unmolded. Resin blocks were polished from the bottom for 3 mm until reaching the median longitudinal plane of samples (initial sample diameter = 6 mm). Once polished, the longitudinal surface at the center of the meat cylinder was observed with the inverted microscope equipped with a filter revealing the fluorescence and with a magnification  $\times 100$ .

#### *2.4.3. Scanning Electron Microscopy (SEM)*

The other half of the freeze-dried samples (2 replicates for A and B conditions) was analyzed by SEM (Zeiss Ultra 55<sup>®</sup>, Oberkochen, Germany). For these observations, a 2 mm height cylinder was transversely cut with a knife from the middle of each entire cylindrical freeze-dried sample. The surface was metalized with a mixture of gold and palladium. Metallized cylinder surfaces were observed using SEM with an accelerating voltage of 3.00 kV and with a magnification  $\times 100$ .

### 3. RESULTS AND DISCUSSIONS

The freezing rate for each operating condition was calculated thanks to core temperature recordings in patties during freezing. It corresponds to the difference between the initial temperature (20°C) and the final temperature (-18°C) divided by the time to reach -18°C at core (IIR, 2006). Table 13 presents these freezing rates according to the freezing process conditions. It can be pointed out that two different freezing conditions  $-30^{\circ}\text{C}/7.7 \text{ m s}^{-1}$  and  $-50^{\circ}\text{C}/3.9 \text{ m s}^{-1}$  led to the same freezing rate ( $1.4^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ).

#### 3.1. Freezing rate effect on the microstructure

The impact of the freezing rate on the microstructure of the frozen minced beef was investigated by X-ray  $\mu\text{CT}$  both on frozen and freeze-dried products and by microscopy (FOM and SEM) only on freeze-dried products.

##### 3.1.1. Frozen samples visualized by X-ray $\mu\text{CT}$

Figure 43 presents  $\mu\text{CT}$  images of longitudinal slices obtained on frozen samples for A and B conditions. On these images, four materials can be distinguished: air voids in black, fat in dark grey, ice in intermediate grey and unfrozen matrix in light grey (bright lines).

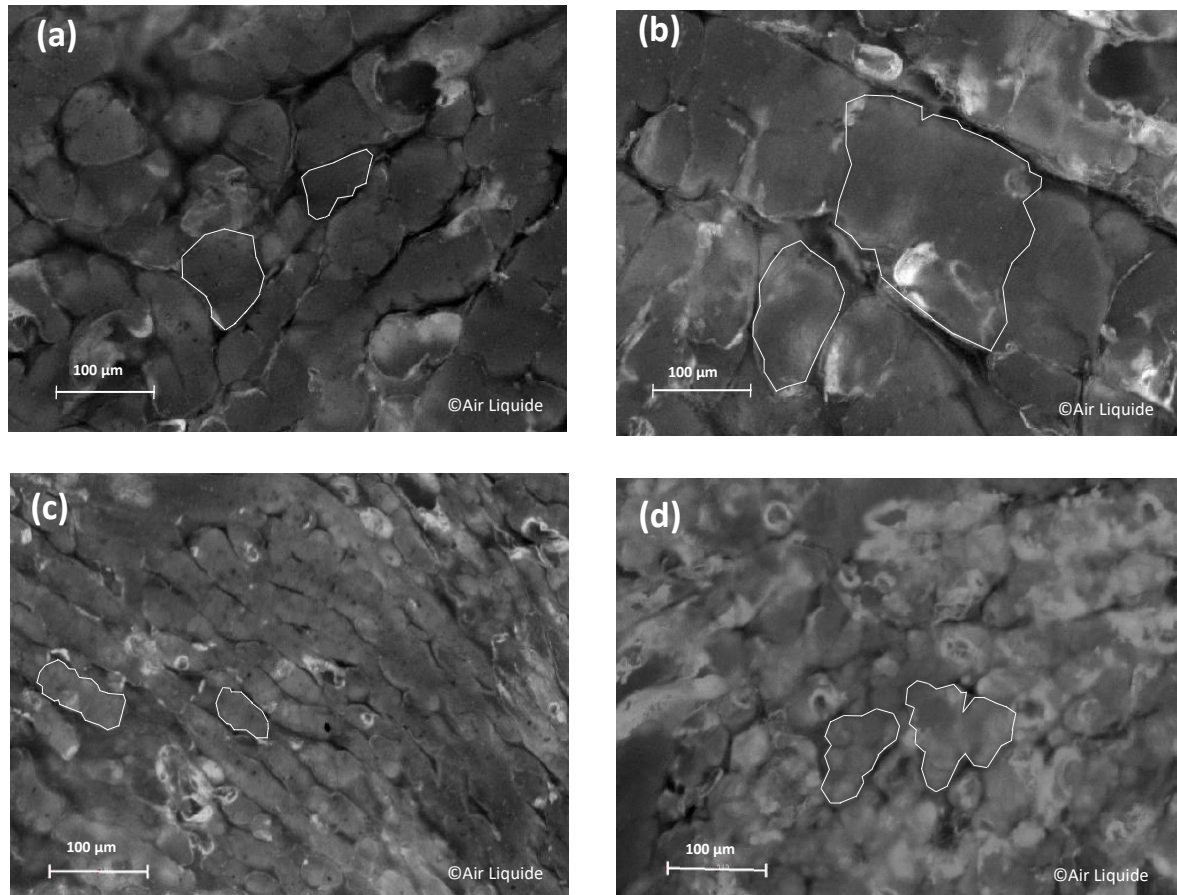
The sample frozen with a low freezing rate (Figure 43a) presents many bright lines separating large areas of ice. On the contrary, on the sample quickly frozen (Figure 43b), the unfrozen matrix is more evenly dispersed, meaning that ice crystals are visually smaller and more numerous. As crystals solidify as pure ice, solutes remain in the unfrozen matrix whose concentration increases with ice crystal growth. Moreover, for the slow freezing rate, the image analysis show that crystals are elongated and seem to be oriented in the direction of the heat flux whereas they are rounder for the fast freezing rate.

##### 3.1.2. Freeze-dried samples observed by X-ray $\mu\text{CT}$ and by microscopy (FOM and SEM)

Figure 44 presents  $\mu\text{CT}$  images obtained on freeze-dried samples for A and B freezing rates. On these micrographs, the air voids replace ice crystals that have sublimated during freeze-drying. The "unfrozen matrix" still corresponds to bright lines which contains now only dry matter (no more liquid water). Some uniform zones in dark grey are still visible, they represent pieces of fat. Comparable structures are noticeable between micrographs of frozen and freeze-dried sample, for the same freezing rate. The air voids are smaller, more numerous, rounder and evenly dispersed for the fast freezing (Figure 44b) than for the slow one (Figure 44a). In our case, initial air pores contained in fresh meat were distinguished from pores formed by ice sublimation thanks to their size : initial air pores were much bigger than crystals (Figure 44a).

Half of the freeze-dried samples were then fixed in a fluorescent resin and observed by FOM. Using this technique, it was possible to scan the whole sample using  $\times 100$  magnification. Figure 45 shows zoomed zones just under the product surface and at the middle of the sample for A and B freezing rates. Some outlines of crystals were drawn in white on each image to

identify ice crystals : crystals appear in shades of grey (voids filled with fluorescent resin) and they are surrounded by dry matter in black (without fluorescent resin). With this technique, same crystals characteristics and morphology were observed as previously : the crystal size is divided by more than two between the fast (B condition) and slow freezing (A condition). Moreover, Figure 45 highlights the fact that, whatever the freezing rate, ice crystals near the surface seems to be smaller than in the middle part of the sample. Indeed, the freezing rate decreases moving away from the product surface due to the thermal resistance of the product (Mousavi et al., 2007).



*Figure 45 : Micrographs of longitudinal slices (parallel to the heat flux) of freeze-dried minced beef at (a) the surface, (b) the middle of the sample frozen at  $0.9^{\circ}\text{C min}^{-1}$  (A condition) and (c) the surface, (d) the middle of the sample frozen at  $3.3^{\circ}\text{C min}^{-1}$  (B condition). These images were obtained by fluorescence optical microscopy (magnification  $\times 100$ ).*

The other half of the freeze-dried samples were observed by SEM after being metallized. Figure 46a and Figure 46a' present the images obtained for A and B conditions. These images present the topographic analysis of the surface of slices cut transversally to the heat flux, at the middle of samples. As on images obtained by  $\mu\text{CT}$  (Figure 46b and Figure 46c), some longitudinal shapes are visible, they delimit the lateral edges of crystals. The length of ice crystals is difficult to identify precisely but it appears also that the crystals width is divided by more than two between the fast (B condition) and the slow freezing (A condition).

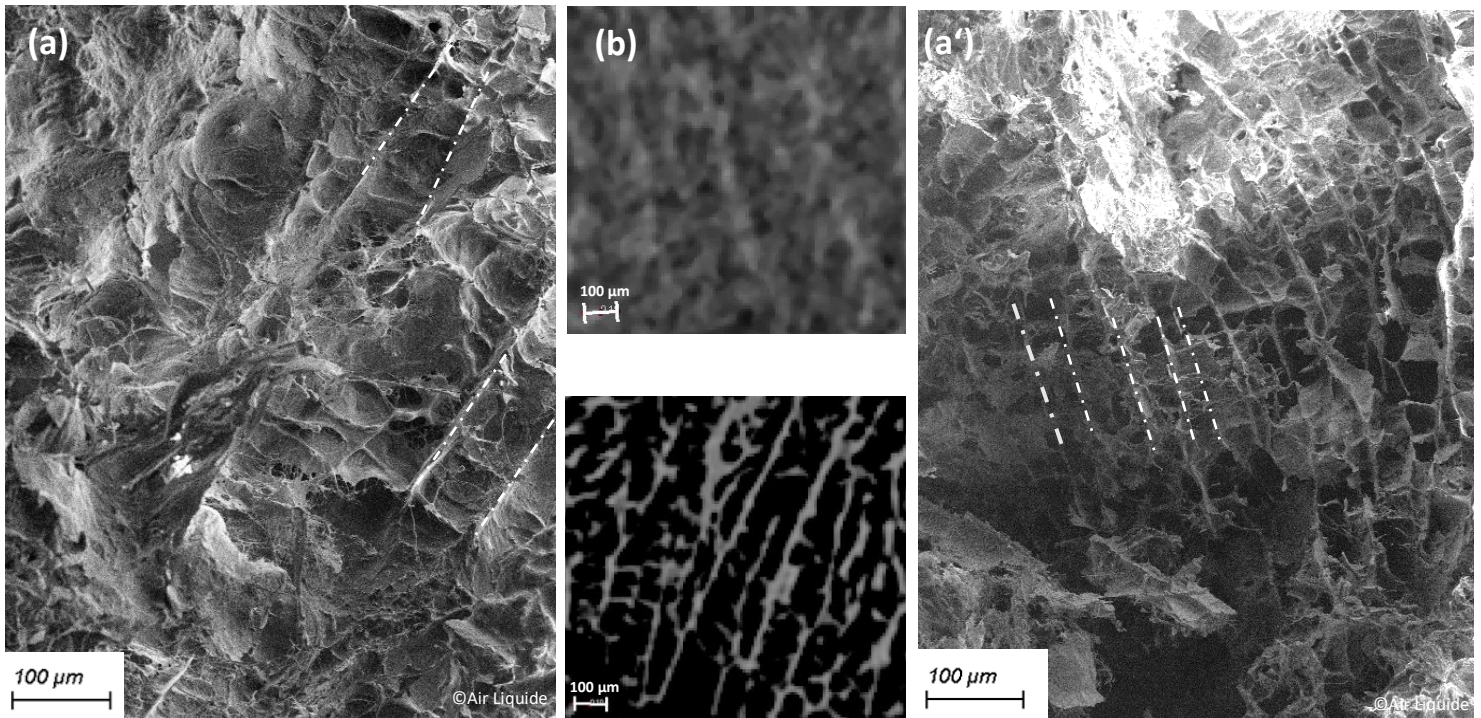


Figure 46 : SEM images (transversal to the heat flux) of freeze-dried minced beef frozen at (a)  $0.9^{\circ}\text{C min}^{-1}$  (A condition) and (a')  $3.3^{\circ}\text{C min}^{-1}$  (B condition).  $\mu\text{CT}$  slices (transversal to the heat flux) of (b) frozen and (c) freeze-dried minced beef frozen at  $0.9^{\circ}\text{C min}^{-1}$  (A condition). Dotted lines represent lateral edges of ice crystals.

The four observation methods presented above lead to the similar qualitative results on crystal sizes, shapes and densities. The fact that crystals numbers, sizes are related to the freezing rate has been widely discussed in the literature (Bresson, 1973) and is explained by phenomena controlling nucleation and crystal growth. Indeed, on the one hand, increasing the freezing rate allows reaching low super-cooling temperatures and so activating numerous nuclei that are able to grow. On the other hand, water diffusion, which means the mobility of water molecule to the nuclei, is limited by low temperatures reducing ice crystal growth. Moreover, the freezing time is reduced decreasing the time for crystal growth.

In addition, Mousavi et al. (2007) studied the ice crystal morphology according to the direction of the heat flux and to the meat fibres. They demonstrated that ice crystal shape is influenced by the fibrous microstructure of meat and mainly depends on the orientation of these fibers. Nevertheless, when microstructure is uniform (gelatine gel for example), the crystal shape is no more influenced by the microstructure but only by the direction of the heat flux. In case of unidirectional freezing, a slice parallel to the heat flux reveals an ovoid shape of ice crystals, and, a slice perpendicular to the heat flux shows a cellular structure of ice crystals. In our samples of minced beef, the main fibre structures could have been destroyed and the microstructure seems to be more uniform than in beefsteaks: ice crystals present a cellular morphology in the direction of the heat flux.

FOM and SEM give 2-D images on which quantitative analysis is difficult as the whole volume of crystals are not available and exact locations of the outlines are sometimes not easy to identify. On the contrary,  $\mu$ CT acquisitions give 3-D images on which effective and complex image treatments can be applied to get reliable and accurate data on crystals.

### 3.2. Quantitative analysis of ice crystals

#### 3.2.1. Attenuation coefficient and image processing

The reference materials of the frozen 5 % fat minced beef were identified as fat, ice, and unfrozen matrix. Pure ice and fat were frozen at  $-20^{\circ}\text{C}$  and scanned by  $\mu$ CT with the same parameters as for the frozen minced beef samples. Figure 47 presents the grey scale histograms obtained for the minced beef sample, for pure fat, for pure ice and for the unfrozen matrix. As it was expected, pure fat appears in dark grey (grey level from 0 to 40) and pure ice in intermediate grey (grey level from 15 to 80).

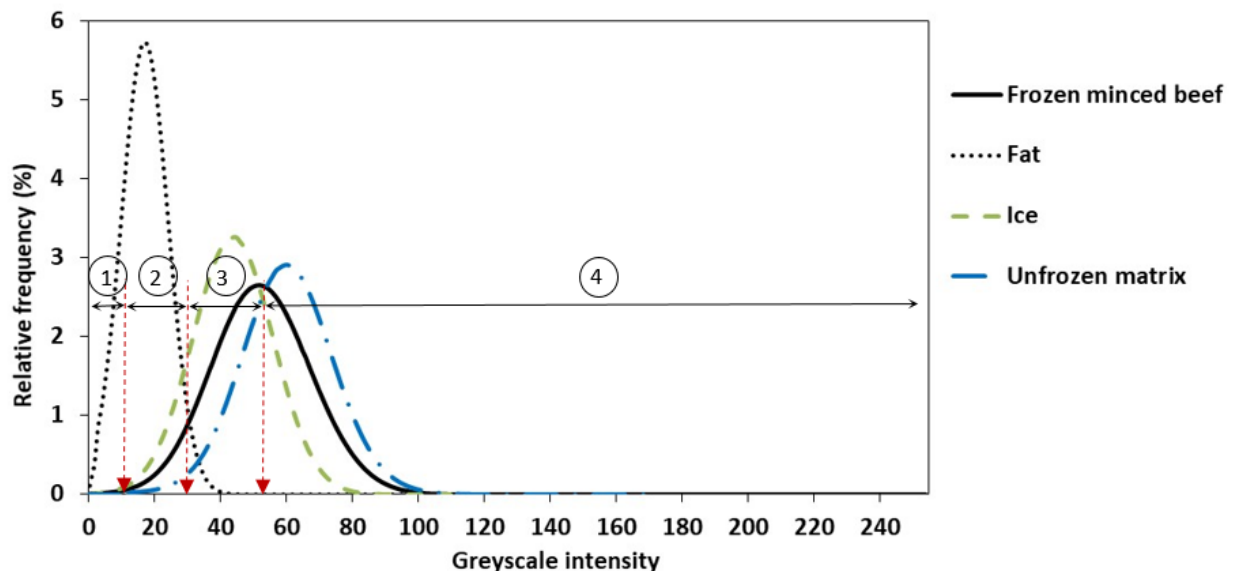


Figure 47 : Greyscale intensity histograms of the frozen minced beef, pure ice, pure frozen fat and estimated unfrozen matrix. Dotted arrows indicate the thresholding values to segment the air phase (zone 1), the fat phase (zone 2), the ice phase (zone 3) and the unfrozen matrix (zone 4) from the frozen minced beef micrographs.

These histograms are located on the left side of the histogram obtained for frozen minced beef. The grey scale histogram of the unfrozen matrix was deduced by subtracting ice and fat from the histogram of minced beef (dotted line on Figure 47). The three histograms of reference materials overlap each other, the crossing values were defined as thresholding values (grey level from 29 to 56 for ice phase) and applied on images of frozen minced beef to separate the ice phase and to get a binary image.

Figure 48 shows, for A condition, raw  $\mu$ CT slices in the defined sub-volume ( $360 \times 360 \times 360$  voxels) for a frozen sample (Figure 48a) and for a freeze-dried sample (Figure 48a'). Raw images were segmented using the selected thresholding values (ice phase) for the frozen



sample and keeping only the air voids (grey levels from 0 to 10) for the freeze-dried sample. These segmentations led to binary images containing only the ice phase (Figure 48b) or the air phase for freeze-dried samples (Figure 48b'). Finally, applying the watershed algorithm, connected crystals were separated as shown on Figure 48c and Figure 48c'.

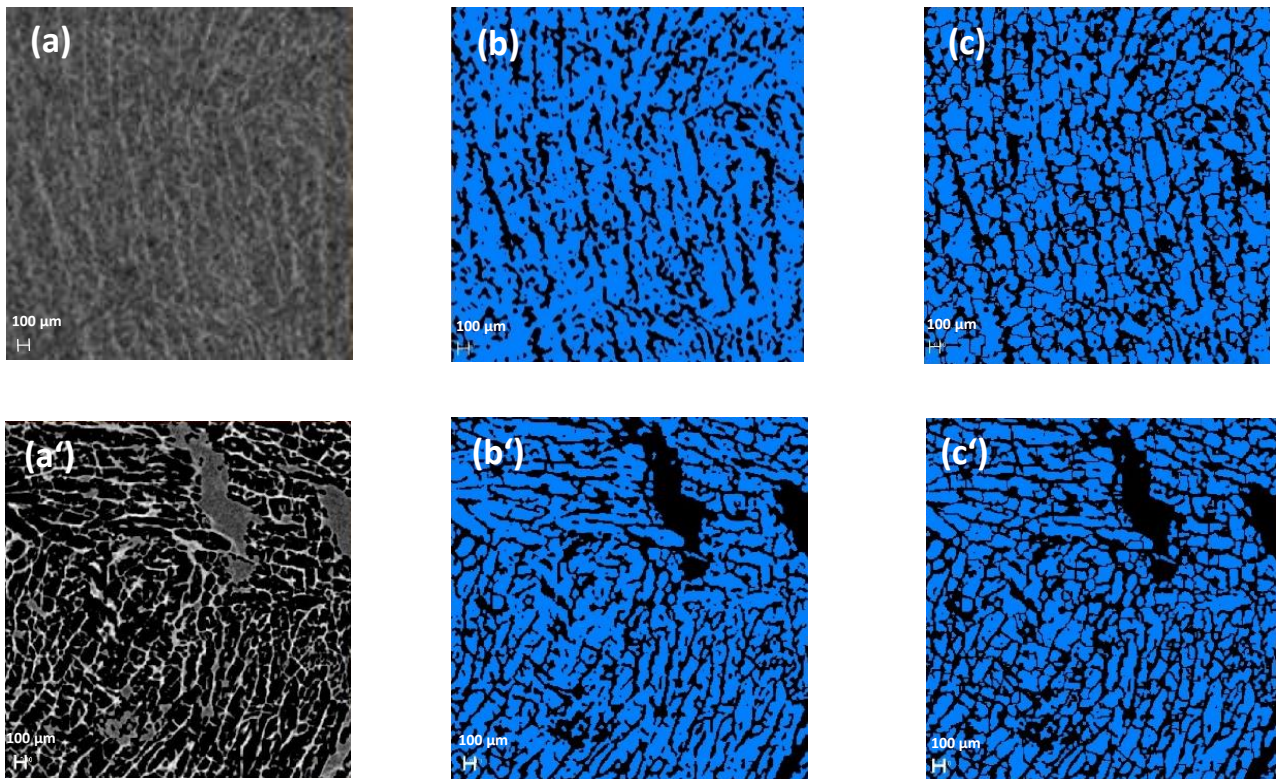


Figure 48 : Image processing on slices of the defined Representative Elementary Volume for the frozen and freeze-dried samples frozen with the freezing rate  $0.9^{\circ}\text{C min}^{-1}$  (A condition)

1. Raw  $\mu\text{CT}$  images for (a) the frozen sample and (a') the freeze-dried sample.
2. Segmented binary images (ice phase) for (b) the frozen sample and (b') the freeze-dried sample.
3. Images obtained after applying watershed algorithm for (c) the frozen sample and (c') the freeze-dried sample.

### 3.2.2. Ice crystal size as affected by freezing rate

All  $\mu\text{CT}$  images were processed using the method described in Section 2.4.1 and Section 3.2.1. After applying the watershed algorithm on segmented binary images, crystals in contact with the sub-volume borders were suppressed from data analysis. Thanks to this advanced image processing, it was possible to get data on each crystal inside the REV.

Figure 49 sums up the mean equivalent diameter (and its standard deviation according to the replicates) of crystals inside the REV as a function of the freezing rate. The equivalent diameter is the diameter of a sphere with the same volume as the particle of interest (crystal). Figure 49 highlights that increasing the freezing rate significantly decreases the mean crystal size: the mean equivalent diameter is  $202 \pm 4 \mu\text{m}$  for a freezing rate of  $0.9^{\circ}\text{C min}^{-1}$  (A condition) and it

is only  $73 \pm 3 \mu\text{m}$  for a freezing rate of  $4.5^\circ\text{C min}^{-1}$ . Moreover, the mean number of crystals in the REV ( $33.7 \text{ mm}^3$ ) is also considerably increased with the freezing rate :  $2525 \pm 202$  at  $0.9^\circ\text{C min}^{-1}$  (A condition),  $3325 \pm 273$  at  $1.4^\circ\text{C min}^{-1}$  ( $-50^\circ\text{C}/3.9 \text{ m s}^{-1}$ ) and  $32785 \pm 2544$  at  $3.3^\circ\text{C min}^{-1}$  (B condition) for example. As expected, no significant differences were observed for the two freezing operating conditions leading to the same freezing rate of  $1.4^\circ\text{C min}^{-1}$  : the mean equivalent diameter is  $190 \pm 3 \mu\text{m}$  with  $2911 \pm 357$  crystals at  $-30^\circ\text{C}/7.7 \text{ m s}^{-1}$  and  $187 \pm 7 \mu\text{m}$  with  $3325 \pm 272$  crystals at  $-50^\circ\text{C}/3.9 \text{ m s}^{-1}$ . These results mean that crystal size and number are essentially governed by the freezing rate whatever the gas temperature and flow velocity.

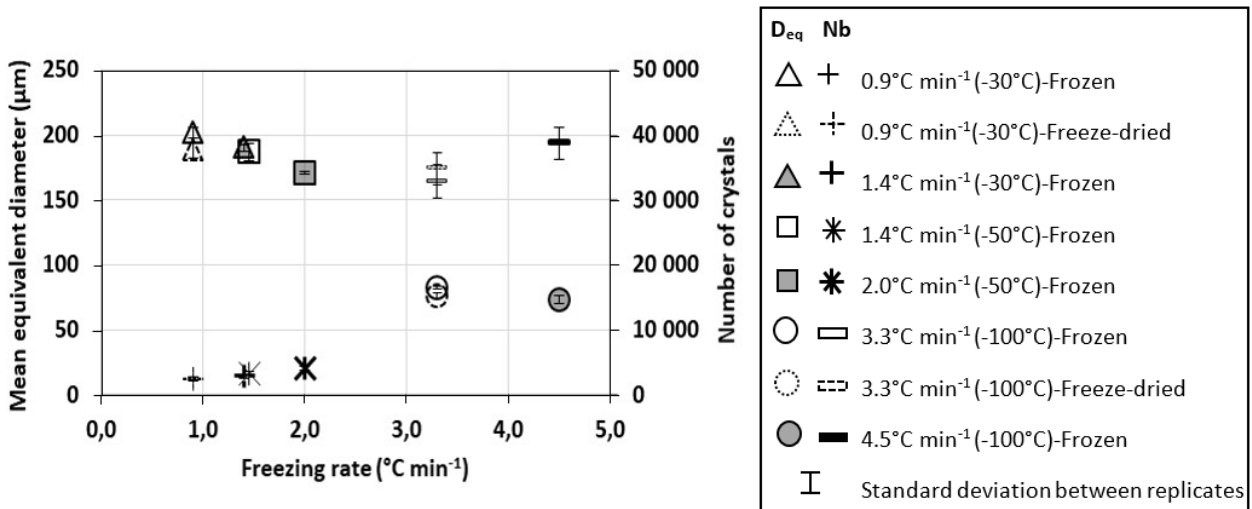


Figure 49 : Mean equivalent diameter ( $D_{eq}$ ) and number ( $N_b$ ) of ice crystals in the REV as a function of the freezing rate and the observation method (frozen or freeze-dried samples by X-ray  $\mu\text{CT}$ ).

Figure 50 presents for each freezing rates, the average cumulative distribution of equivalent diameters of ice crystals.

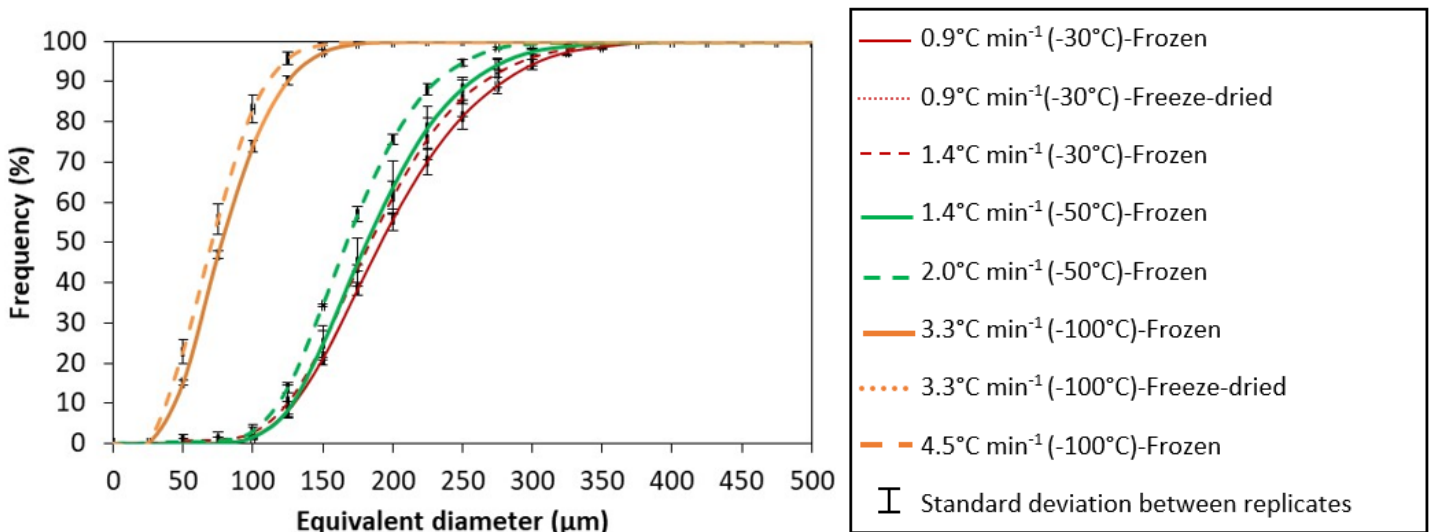


Figure 50 : Cumulative distributions of equivalent diameters of ice crystals according to the freezing rate and the observation method (frozen or freeze-dried samples).

Two population of crystals can be observed. First, at relatively high freezing rates (above  $3^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ), the crystal size distributions are centered on small equivalent diameters, the median is between 70 and 77  $\mu\text{m}$  and they are narrow (from 25 to 175  $\mu\text{m}$  for B condition). In this case, a lot of small crystals are evenly distributed during meat freezing. Second, at lower freezing rates (below  $2^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ), the crystal size distributions are shifted to higher equivalent diameters with medians between 167 and 192  $\mu\text{m}$  and wider distributions (from 82 to about 380  $\mu\text{m}$  for A condition). The slow freezing rates lead to ice crystals with heterogeneous sizes in meat, as observed qualitatively by other microscopic methods (Section 3.1.2). Moreover, Figure 50 indicates smaller ice crystals for freeze-dried samples, as previously on Figure 49, but the width of equivalent diameter distributions between frozen and freeze-dried samples is the same for a same freezing rate.

Figure 51 represents the 3D visualization of the ice crystals in the studied REV for three freezing rates. Three different colors are used to differentiate three crystal size ranges: from 0 to 100  $\mu\text{m}$ , from 100 to 200  $\mu\text{m}$  and above 200  $\mu\text{m}$ . These ranges allow visualizing the spatial distribution of ice crystals.

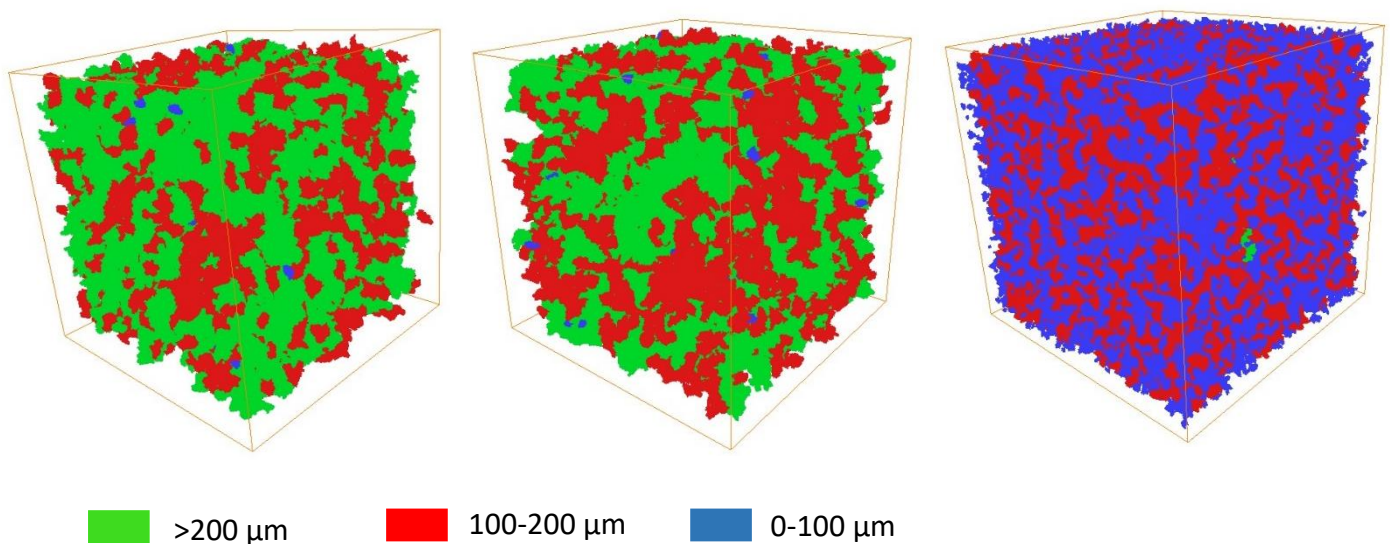


Figure 51 : 3D representations of ice crystals in the REV( $33.7 \text{ mm}^3$ ) for the freezing rate (a)  $0.9^{\circ}\text{C min}^{-1}$  (A condition), (b)  $1.4^{\circ}\text{C min}^{-1}$  and (c)  $3.3^{\circ}\text{C min}^{-1}$  (B condition). Three classes of ice crystals according to their equivalent diameter (from 0 and 100  $\mu\text{m}$ , from 100 to 200  $\mu\text{m}$  and above 200 $\mu\text{m}$ ).

Figure 51a and Figure 51b (low freezing rates) present ice crystals in the same size ranges even if they are not distributed in the same way whereas, on the other hand, Figure 51c (fast freezing) shows crystal in smaller ranges. Moreover, Figure 51 also highlights that increasing the freezing rate decreases crystal sizes: Figure 51b presents more crystals between 100 and 200  $\mu\text{m}$  than Figure 51a.

Mousavi et al. (2007) studied the crystallization of beef meat braising steaks after unidirectional freezing using a cooling plate at  $-5^{\circ}\text{C}$ . Samples were freeze-dried and imaged by

X-ray  $\mu$ CT. They found a crystal size distribution between 200 and 800  $\mu\text{m}$  with a median size of about 480  $\mu\text{m}$ . These results are in agreement with the ones found for our samples. Crystal sizes found by Mousavi et al. (2007) are larger because the freezing rate was very low (cooling stage at  $-5^\circ\text{C}$  only in contact with the lower surface of the piece of meat). Moreover, the meat structure was not exactly the same as we used fresh minced beef.

### *3.2.3. X-ray imaging at frozen state versus X-ray imaging after freeze-drying*

For freeze-dried samples, empty cavities having larger sizes than the maximal crystal size obtained with frozen samples were suppressed from the data analysis, they were considered as former air pores present in the initial sample and not pores formed by ice sublimation (Figure 44a).

In the case of freeze-dried samples, the mean equivalent diameter is slightly reduced in comparison with the value obtained directly on frozen samples; from  $202 \pm 4$  to  $188 \pm 6$  at  $0.9^\circ\text{C min}^{-1}$  (A condition) and from  $83 \pm 1$  to  $76 \pm 2$  at  $3.3^\circ\text{C min}^{-1}$  (B condition). This respectively represents a reduction of 9.4 % and 8.4 % (Figure 49 and Figure 50). This size reduction was also observed for the whole sample volume as it is noticeable between images on Figure 43 and Figure 44. Indeed, on Figure 43, frozen samples are in contact with the straw wall whereas on Figure 44, there is a small air space between the freeze-dried samples and straws. Direct measures of diameters on these frozen and freeze-dried cylindrical samples also show a retraction ratio of about 7.3 %.

The ice density depending on temperature, the volume of voids observed after freeze-drying is the volume of ice crystals at the temperature of the freeze-dryer ( $-85^\circ\text{C}$ ) which is slightly smaller than the volume of ice crystals at the final freezing temperature ( $-20^\circ\text{C}$ ) (Mousavi et al., 2007). Moreover, the freeze-drying process can be responsible for shrinkage according to product characteristics (glass transition and collapse temperatures) and the freeze-drying parameters (temperature and pressure). This shrinkage leads to changes in the porous microstructure: from deformation to partial or total collapse. During freeze-drying, the temperature should be sufficiently low to be under the glass transition temperature but not too low to limit the time of the freeze-drying process (Fissore and Pisano, 2015; Overcashier et al., 1999; Rambhatla et al., 2005).

## **4. CONCLUSIONS**

Several imaging methods (X-ray  $\mu$ CT, FOM and SEM) were used in this work in order to characterize the impact of different freezing operating conditions on the microstructure of frozen minced beef. The different techniques allowed a qualitative analysis of crystal sizes and led to the same conclusions: smaller, rounder and more numerous ice crystals for faster freezing. Results obtained with FOM show that crystals are almost twice larger at the product center than near the surface due to the thermal resistance of the product which decreases the freezing rate at the thermal center.

2D images acquired from FOM and SEM on freeze-dried samples are difficult to be quantitatively analyzed. 3D images obtained from  $\mu$ CT acquisitions were analyzed applying an advanced image processing based on levels of attenuation of reference materials and watershed algorithm. This method was applied on frozen and freeze-dried sample acquisitions. In both cases, it gave repeatable distributions of ice crystal sizes according to the freezing rate. Even if image segmentation of  $\mu$ CT images is easier for freeze-dried samples as voids are much contrasted from other materials, freeze-drying implies shrinkage (retraction) which could reduce the final crystal sizes.

Results obtained with  $\mu$ CT show not only smaller and more numerous ice crystals for higher freezing rates but also narrower distributions. Forming round and small ice crystals in biological product is important to better preserve the microstructure and so the food quality during thawing.

### **ACKNOWLEDGEMENTS**

The authors gratefully acknowledge the financial support granted by the CIFRE department (Conventions Industrielles de Formation par la Recherche) from the French ANRT (Association Nationale Recherche et Technologie).

The authors also greatly thanks Caroline Bertail and Gabriel Bert form Air Liquide Paris Innovation Campus, Material Science, for their expertise and sharing their knowledge on electron scanning microscopy and fluorescence optical microscopy.



## 5. Résultats d'observation au cryo-microscope électronique à balayage de la cristallisation dans de la viande hachée de bœuf congelée selon deux conditions opératoires

### 5.1 Introduction

Dans la continuité du travail d'étude de la cristallisation, nous avons eu l'opportunité de faire des essais d'observation de viande hachée de bœuf congelée en utilisant un cryo-microscope optique à balayage électronique (Cryo-MEB) à l'Institut de Biologie Paris-Seine (IBPS). L'avantage de ce type de microscope est que la méthode d'observation réduit considérablement la préparation de l'échantillon notamment en évitant une longue étape de lyophilisation. Nous présenterons la méthodologie que nous avons utilisée pour ces observations ainsi que les résultats.

### 5.2 Matériel et méthodes

#### 5.2.1 Préparation des steaks hachés et des échantillons

La préparation des steaks hachés s'est faite de manière identique au protocole décrit dans l'article « Investigating the effect of freezing operating conditions on microstructure of frozen minced beef using an innovative X-ray micro-computed tomography method » (Chapite 3-Partie1). Ainsi des steaks de 125 g et d'épaisseur 18 mm ont été façonnés à partir de viande hachée de bœuf à 5 % de matière grasse. Ces steaks hachés étaient isolés sur l'épaisseur par 1 cm de polystyrène expansé afin de considérer les transferts dans une seule direction (verticale, à travers l'épaisseur du steak haché) pendant la congélation. Dans chaque steak haché, 4 pailles plastiques (diamètre=6 mm et longueur=18 mm) étaient introduites dans le steak, chacune contenant 0.60 g de viande hachée. Ce sont ces pailles qui serviront à l'analyse par Cryo-MEB.

Dans chaque steak, un thermocouple de type T (précision 0.1°C) équipé d'une aiguille était inséré jusqu'à cœur afin de suivre la température pendant la congélation. Les steaks ont été placés 3 heures dans une enceinte climatique à 20°C avant congélation.

Une autre paille contenant également 0.60 g de viande hachée a été préparée à part. Cette paille n'a pas été congelée, il s'agit d'un échantillon témoin de viande hachée crue et non congelée.

#### 5.2.2 Congélation

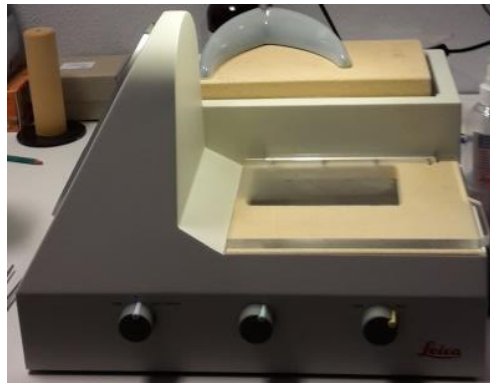
Deux conditions opératoires de congélation ont été étudiées en terme de température et de vitesse d'écoulement :  $-30^{\circ}\text{C}/3.9 \text{ m s}^{-1}$  et  $-100^{\circ}\text{C}/3.9 \text{ m s}^{-1}$  menant respectivement à des vitesses de congélation à cœur dans le steak haché de 0.9 et  $3.3 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ . Les congélations se sont faites dans l'armoire de surgélation pilote développée pour ce travail de thèse. Pour chaque condition opératoire, un steak haché contenant 4 pailles a été congelé jusqu'à  $-18^{\circ}\text{C}$  à cœur. En fin de congélation, ils sont placés dans un congélateur statique à  $-20^{\circ}\text{C}$ . Avant analyse, les steaks sont cassés afin de récupérer les pailles de viande congelée. Ces pailles sont

transportées jusqu'à l'Institut de Biologie Paris Seine dans une boîte isolée en polystyrène expansé contenant des plaques eutectiques à -20°C.

### *5.2.3 Cryo-microscopie électronique à balayage*

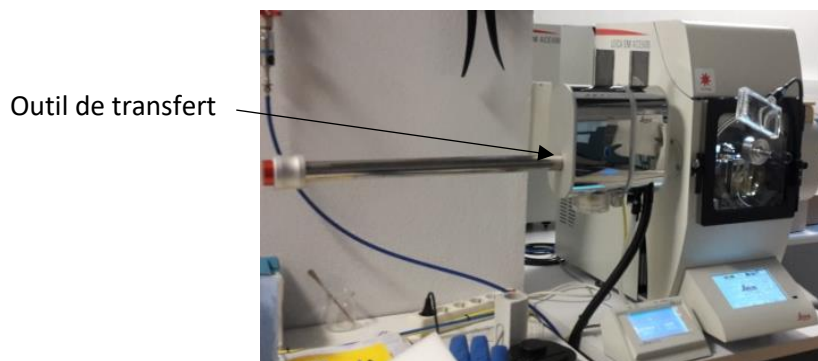
Pour chaque condition opératoire, un échantillon de viande hachée congelée a été analysé ainsi que l'échantillon témoin qui est initialement à température ambiante. Pour chaque analyse, le protocole était le suivant:

- **Work station** (Figure 52) : la paille cylindrique contenant la viande hachée congelée ou fraîche est immergée dans un bain d'azote liquide, la paroi plastique de la paille est retirée. L'échantillon cylindrique de viande hachée est fracturé en son milieu. Le morceau d'intérêt fracturé est positionné et fixé sur l'étau (porte échantillon). L'ensemble des opérations décrites dans cette section se déroule dans le bain d'azote liquide.



*Figure 52 : Work station*

- **Chambre de cryo-fracture** (Figure 53) : L'échantillon est transféré dans la chambre de cryo-fracture (Leica ACE600®, Wetzlar, Germany), sous vide ( $10^{-6}$  mbar) et à -120°C où une lame est envoyée sur l'échantillon qui se fracture de manière nette à l'impact de celle-ci.



*Figure 53 : Chambre de cryo-fracture*

L'échantillon est orienté de telle sorte que la surface fracturée qui sera observée est parallèle à l'axe du cylindre. La surface observée est donc parallèle à la direction du flux de chaleur pendant la congélation (Figure 54).



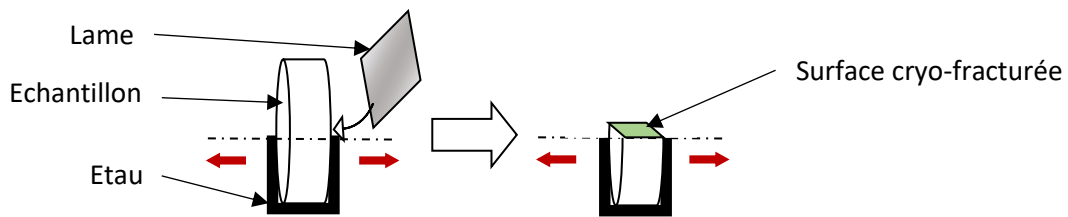


Figure 54 : Cryo-fracture de l'échantillon cylindrique. Les flèches rouges représentent le sens du flux thermique dans l'échantillon cylindrique pendant la congélation.

- **Cryo-MEB** (Figure 55) : L'échantillon fracturé est finalement transféré dans le cryo-MEB (Zeiss GeminiSEM 500®, Oberkochen) où la température est de  $-120^{\circ}\text{C}$  et la pression de  $1.6 \times 10^{-6}$  mbar, pour visualisation.



Figure 55 : Cryo-MEB

Pour l'ensemble des transferts d'échantillon d'une étape à l'autre, un outil de transfert est utilisé (Leica VTC 100®, Wetzlar, Germany) (Figure 53). Cet outil se compose d'une chambre à  $-120^{\circ}\text{C}$  qui vient se fixer sur la "work-station" pour récupérer l'étai portant l'échantillon dans le bain d'azote liquide. Puis, il est fixé sur la chambre de cryo-fracture pour y placer l'échantillon et le récupérer après fracture. A partir de la cryo-fracture, le bras est sous vide jusqu'au transfert dans le cryo-MEB.

Deux étapes d'observation ont été réalisées pour chaque échantillon. Dans un premier temps, l'échantillon congelé est observé dans le cryo-MEB à  $-120^{\circ}\text{C}$  de manière classique à différents grossissements. Dans un deuxième temps, la température dans la chambre du cryo-MEB est remontée à  $-90^{\circ}\text{C}$  pendant 1 minute puis redescendue à  $-120^{\circ}\text{C}$ . Cette montée en température engendre la sublimation superficielle des cristaux de glace présents dans l'échantillon. Il est alors de nouveau observé dans des conditions identiques à la première étape. Ceci permet de mieux mettre en évidence la localisation (contours) des cristaux.

Les échantillons ont été imagés avec une tension d'accélération de 0.790 kV, un objectif inLens et un grossissement variable allant de  $\times 20$  à  $\times 5000$ .

Il n'a pas été nécessaire de métalliser la surface des échantillons au cours de la préparation car le contraste obtenu à l'image était suffisant.

### **5.3 Résultats et discussions**

Les résultats des visualisations de viande hachée pour les deux vitesses de congélation et pour l'échantillon témoin sont présentés dans la Figure 56. Les premières images (Figure 56a, a' et a'') ont été obtenues au grossissement  $\times 500$  pendant la première étape d'observation, c'est-à-dire sur le produit congelé sans que la glace n'ait été sublimée. Ces images révèlent quelques contours de cristaux surtout visibles pour l'échantillon congelé à  $3.3^\circ\text{C min}^{-1}$  et le témoin. Cependant, il reste difficile de visualiser et délimiter les cristaux dans la masse de l'échantillon. Une étape de sublimation de la glace pendant 1 minute en augmentant la température dans le Cryo-MEB à  $-90^\circ\text{C}$  a donc été nécessaire afin d'identifier plus facilement les cristaux. Cette étape est très courte et bien que l'observation qui s'en suit ne soit pas directe (observation des "creux" formés par la sublimation de la glace), la déformation de l'échantillon est largement limitée par rapport à une lyophilisation de longue durée.

Les images des échantillons après sublimation sont montrées Figure 56b, b' et b'' au même grossissement ( $\times 500$ ) puis  $\times 1000$  (Figure 56c, c' et c''). Enfin la Figure 56d'' correspond à un grossissement  $\times 5000$  pour le témoin. Sur chacune de ces images, nous pouvons clairement observer l'empreinte des cristaux de glace. Pour la faible vitesse de congélation ( $0.9^\circ\text{C min}^{-1}$ ), les cristaux sont de l'ordre de  $100\ \mu\text{m}$  de long et  $50\ \mu\text{m}$  de large, pour la vitesse élevée de congélation ( $3.3^\circ\text{C min}^{-1}$ ), leur longueur est de l'ordre  $20\ \mu\text{m}$  et leur largeur de l'ordre de  $10\ \mu\text{m}$ . Enfin, pour l'échantillon témoin ayant été immergé dans l'azote liquide avant observation, les cristaux sont extrêmement petits, sphériques et nombreux, leur diamètre varie de  $1$  à  $2\ \mu\text{m}$ .

La morphologie des cristaux est également différente d'une vitesse de congélation à l'autre. Pour la vitesse lente, les cristaux sont allongés et forment une structure cellulaire. A vitesse de congélation élevée, nous trouvons une majorité des cristaux allongés mais aussi des formes plus arrondies. Pour l'échantillon témoin, les cristaux sont très nombreux et sphériques.

Ces résultats confirment l'ensemble des résultats obtenus pour l'étude de la microstructure avec d'autres méthodes d'observation. Les gammes de tailles de cristaux correspondent aux gammes précédemment trouvées pour les vitesses de congélation lentes et rapides. Nous retrouvons également le même type de structure cellulaire avec des cristaux de forme allongée dans le sens du flux thermique.

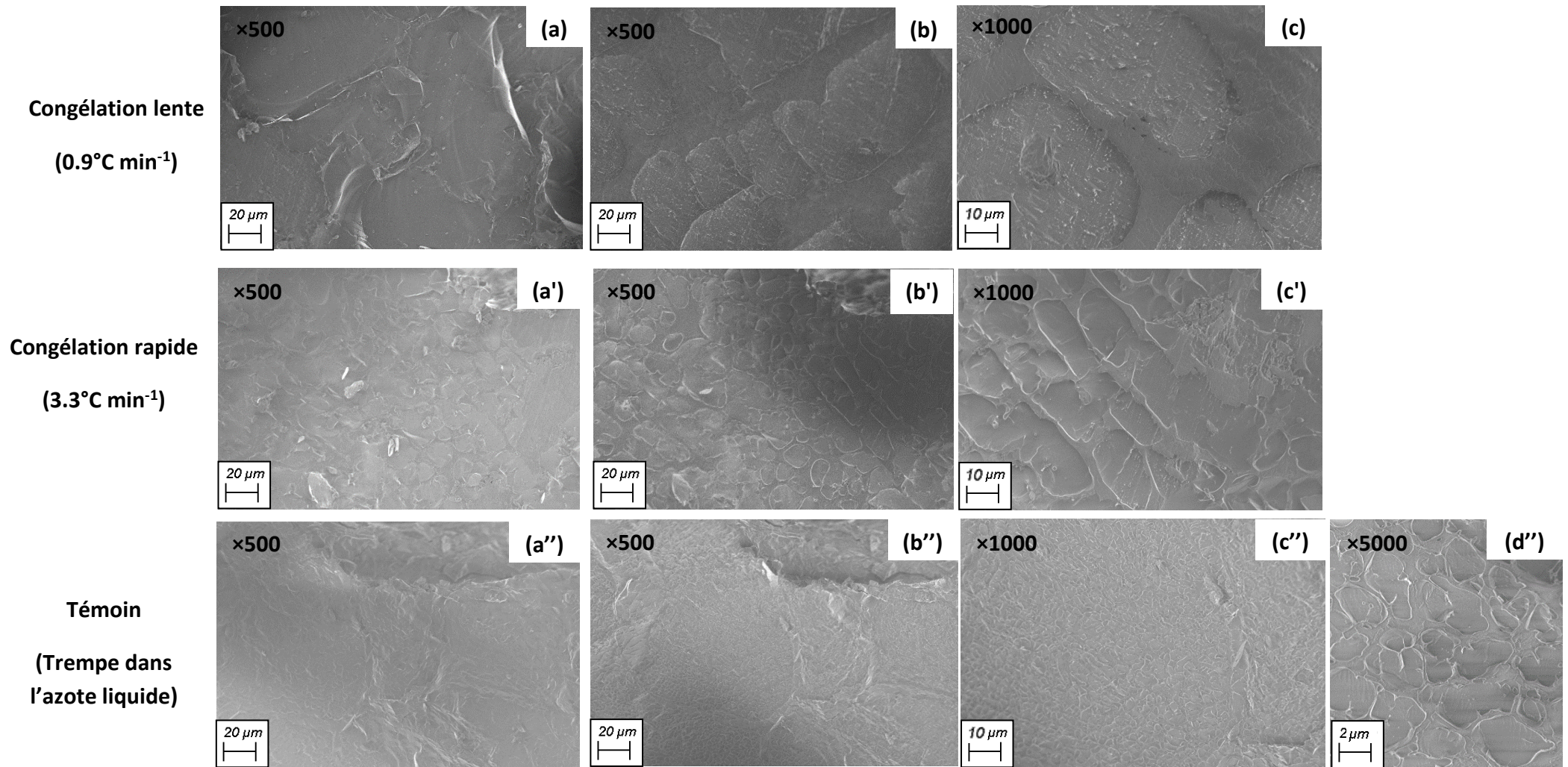


Figure 56 : Images obtenues par cryo-MEB sur des échantillons de viande hachée de bœuf après (a), (b), (c) congélation lente, (a'), (b'), (c') congélation rapide, (a''), (b''), (c''), (d'') viande fraîche immergée dans de l'azote liquide  
(a), (a') et (a'') Echantillons congelés sans sublimation (×500)  
(b), (c), (b'), (c'), (b''), (c'') et (d'') Echantillons après sublimation pendant 1 min à -90°C (×500, ×1000 et ×5000)

#### **5.4 Conclusion**

En conclusion, ces résultats complètent l'étude de la cristallisation de l'eau dans de la viande hachée de bœuf. La méthodologie d'observation par cryo-MEB a permis, après une très brève période de sublimation d'observer les empreintes laissées par les cristaux dans la matrice solide de l'aliment au niveau de la surface cryo-fracturée. Bien que l'observation soit en 2D sur le plan de fracture, la préparation de l'échantillon est minime et la lyophilisation ayant été faite quasi instantanément, la déformation de l'échantillon est limitée. Cette méthode a permis d'obtenir des résultats qualitatifs et visuelles concrets afin d'illustrer l'influence de la vitesse de congélation sur la taille, le nombre et la forme des cristaux. Les résultats sont en accord avec ceux obtenus avec les autres méthodes et décrits dans l'article.

## **Partie 2 : Modèle de prédiction de la cristallisation dans une solution**

### **1. Introduction et objectifs de l'étude**

Le premier modèle proposé au Chapitre 2 (Partie 2) considère les transferts d'énergie et d'eau à l'échelle de volumes élémentaires représentatifs contenant un grand nombre de cristaux et il suppose l'équilibre thermodynamique local. Ce type de modèle fournit localement la fraction de glace à partir de la température et de la fraction d'eau mais ne peut pas prédire les caractéristiques des cristaux. Ainsi, l'objectif de cette étude était de développer un modèle 2D considérant les transferts à l'échelle du cristal avec lequel il serait possible de décrire chaque cristal individuellement (taille, forme, nombre et localisation) et non pas seulement d'estimer une distribution de tailles en fonction de l'écart à l'équilibre comme dans les modèles par bilan de population. Ce modèle a été développé dans le cas de la cristallisation dans une solution (eau et solutés) selon les conditions opératoires de congélation et la concentration initiale en solutés. Nous travaillons sur une solution simplifiée pouvant être présente dans les aliments et non directement sur un aliment à proprement dit. En effet, les matrices des produits alimentaires sont très complexes et peuvent être très différentes d'un produit à l'autre, elles influent de manière importante sur la structure cristalline.

### **2. Principaux résultats**

Le modèle a été établi en résolvant en 2D les équations de transfert d'énergie et de matière dans chaque phase (liquide=eau/soluté ou solide=glace) de la solution à l'échelle microscopique. Il tient compte de la diffusion des molécules des solutés repoussés par la cristallisation ainsi que de la libération et de la dissipation de la chaleur latente de solidification de l'eau. Afin de gérer les interfaces entre phases, la méthode dite "level set" a été utilisée. Elle considère que certaines mailles contiennent à la fois du liquide et du solide avec une fraction volumique variable. Ce modèle a été implémenté sur Matlab®, il prédit la distribution de tailles de cristaux, leur forme et leur localisation en estimant, pour chaque pas de temps et chaque cellule de maillage, la température et la fraction volumique en glace, eau liquide et solutés. Des simulations ont été faites pour des conditions de congélation mécanique (-30°C) et cryogénique (-100°C) et ont souligné l'influence des conditions opératoires sur le nombre de cristaux formés, leur distribution de tailles et leur morphologie. De plus, ce modèle permet une représentation très réaliste des résultats : il rend possible la visualisation en 2D des sites de nucléation activés, de la croissance cristalline et des champs de concentration (eau, solutés, glace) au fur et à mesure de la congélation. Cette représentation peut être effectuée sur l'ensemble du produit (du plan de symétrie à sa surface) afin de montrer l'avancée du front de congélation : des nuclei de plus en plus profonds sont activés. En outre, cette représentation montre l'évolution des distributions de tailles de cristaux entre la surface et le cœur du produit : les cristaux sont plus petits en surface qu'au centre.

### **3. Perspectives**

Le modèle pourra être utilisé pour prédire la cristallisation dans les solutions alimentaires et étudier l'influence des conditions opératoires afin de les optimiser. Cependant, il devra être validé et certains paramètres adaptés (coefficient de croissance cristalline, facteur de forme pour la croissance des cristaux) à partir de données expérimentales de cristallisation dans des solutions. Il faudra, sans doute, le compléter pour tenir compte de la présence d'une matrice « solide » dans la plupart des aliments qui modifie la croissance cristalline.

Nous pouvons également envisager le développement d'une interface afin d'utiliser ce modèle et lancer plus simplement des simulations pour des données d'entrée différentes.

Une autre perspective de ce modèle est de le coupler avec la déshydratation (flux diffusif d'eau dans le produit du cœur vers la surface, évaporation de l'eau liquide et sublimation de la glace en surface) de l'aliment pendant la congélation de manière à étudier l'influence de la déshydratation sur la cristallisation et vice versa. Par exemple, prendre en compte la sublimation de la glace à partir de la surface permettrait d'avoir une analyse plus fine des phénomènes dans la couche déshydratée. Ainsi, nous pourrions obtenir des données sur l'influence de la structure et des cristaux (fraction de glace, taille) sur les paramètres de transferts macroscopiques. Ces résultats enrichiront le modèle plus simple présenté au Chapitre 2-Partie 2 pour la prédiction de la déshydratation.

Enfin, un tel modèle couplant cristallisation et sublimation de la glace pourrait également être utilisé dans le domaine de la lyophilisation.

### **4. Communication à 25<sup>th</sup> IIR International Congress of Refrigeration :**

#### ***Modelling freezing of food products at ice crystal scale***

## Modelling freezing of food products at ice crystal scales

**Violette MULOT<sup>(a,b,c)</sup>, Christophe DOURSAT<sup>(b)</sup>, Hayat BENKHELIFA<sup>(a,b)</sup>,  
Fatou-Toutie NDOYE<sup>(a)</sup>, Didier PATHIER<sup>(c)</sup>, Denis FLICK<sup>(b)</sup>**

<sup>(a)</sup>IRSTEA, UR GPAN, Refrigeration Process Engineering Research Unit,  
Antony, F-92160, France, violette.mulot@irstea.fr

<sup>(b)</sup>AgroParisTech, INRA, Université Paris-Saclay, UMR Ingénierie Procédés Aliments,  
Massy, F-91300, France

<sup>(c)</sup>Air Liquide, Paris Innovation Campus,  
Jouy-en-Josas, F-78350, France

### ABSTRACT

During food freezing, controlling the crystallization is a key factor in quality. Most often, modelling of freezing is carried out assuming local thermodynamic equilibrium, considering the food product as an equivalent monophasic material and solving numerically the problem with cells much larger than the ice crystals. In the present work, a numerical model was developed at the scale of the ice crystals with cells of some micrometers. This way, the solute/water mutual diffusion and the conduction of latent heat released in the vicinity of each crystal is directly taken into account. The model was implemented with MatLab<sup>®</sup> on a 2D mesh by considering in each cell the temperature (energy equation) and the volume fraction of water, ice and solutes (phase change and diffusion equations). The model allows analyzing and explaining the influence of heterogeneous nucleation sites and surrounding temperature on the evolution of ice fraction and crystals size distribution.

Keywords: Modelling; Ice crystals; Crystallization; Food solution.

### 1. INTRODUCTION

Freezing allows preserving foods and extending shelf life by reducing the product temperature and thanks to water crystallization. The crystallization process is divided into two mechanisms : nucleation and crystal growth.

First, nucleation is the precipitation of water molecule due to a sub-cooling under the equilibrium fusion temperature : the system will evolve to reach the thermodynamic equilibrium by nucleation (Kashchiev and van Rosmalen, 2003). Only nuclei reaching a sufficient size defined as the critical radius can grow and form ice crystals. Secondly, crystal growth is led by three main mechanisms : the incorporation of water molecules to the crystal, the water diffusion from the liquid phase to the crystal surface and the dissipation of the latent heat of water solidification by conduction (Hartel, 2001; Kiani and Sun, 2011). Thus, the nucleation rate and the crystal growth rate control the final number and size of ice crystals formed during freezing. These rates are function of the freezing rate (temperature decrease versus time) : increasing the freezing rate permits to get more numerous and smaller ice crystals as demonstrated in various food products: bakery dough (Ban et al., 2016; Mousavi et

al., 2005), fish (Kaale and Eikevik, 2013; Kobayashi et al., 2015) and meat (Mousavi et al., 2007). For food and biological products, ice crystal characteristics (size, shape and location) have a direct impact on the microstructure because crystals may provide irreversible cell and tissue damages resulting on quality losses (Alizadeh et al., 2007; Boonsumrej et al., 2007; Kim et al., 2015; Muela et al., 2010).

Some models were developed to predict crystallization in solutions from nucleation and crystal growth rate expressions (Hartel, 2001; Kiani and Sun, 2011; Leiter and Gaukel, 2016) according to the deviation of the system from the thermodynamic equilibrium (Bald, 1991; Bevilacqua and Zaritzky, 1980). Based on these assumptions, the population balance method (Randolph and Larson, 1988) was developed to be able to predict, in a representative elementary volume, the crystal size distribution. This method is expressed as a non-linear differential equation describing the number of crystal incoming and outgoing in a certain range of size due to crystal growth and nucleation.

To our knowledge, only one model was developed for freezing, considering energy and mass transfers at ice crystal scale for each phase of a sucrose solution (van der Sman, 2016). A phase field method was used for the numerical solving at the interface between the liquid and the solid phase.

The aim of the present work is to develop a crystallization model at ice crystal scale in a solution during freezing. This 2D model solves the energy and mass transfer in each phase (liquid and solid) of the solution during freezing, using an original level-set finite volume method. This model permits to estimate in each cell the temperature and the volume fraction of water, ice and solute. Some simulations were performed to predict the crystallization characteristics in a sucrose solution according to the freezing conditions (mechanical and cryogenic).

## **2. MATERIALS AND METHODS**

### **2.1. Main assumptions of modelling**

The model aims to predict crystallization in 2D for a motionless solution during freezing. For this article, the model was applied to a sucrose solution, so two components were considered : water (or ice) and sucrose, and two phases: liquid (water/sucrose) and solid (ice). Expansion due to freezing and density variation with temperature or solute concentration were neglected. The model considers a rectangular slice (width=200  $\mu\text{m}$ , height=10 mm) of plate-like product from the symmetry plane to the surface which is cooled down by cold air or nitrogen. The stochastic secondary nucleation is assumed: nucleation sites are randomly located with a given nuclei density. Nucleation on such a site begins if a sufficient supercooling is reached (Equation (81)).

$$T < T_{\text{eq}(C_s)} - \Delta T_s \quad (81)$$



where  $T_{eq}(C_s)$  is the equilibrium freezing temperature which depends on the solute fraction in the liquid phase ( $C_s$ ) and  $\Delta T_s$  is a random super-cooling. Here a uniform distribution law between 2 and 5°C was assumed for  $\Delta T_s$ .

## **2.2. Transfer phenomena**

Energy and mass transfer equations are separately written for each phase.

### *2.2.1. Transfers in the solid phase*

There is no solute in the solid phase, only heat conduction is considered throughout crystals. The energy conservation equation coupled with Fourier's law gives Equation (82) (Second Fourier's law):

$$\rho C_{pi} \frac{\partial T}{\partial t} = \vec{\nabla} \cdot (\lambda_i \vec{\nabla} T) \quad (82)$$

where  $\rho$  is the density,  $C_{pi}$  is the mass specific heat capacity of ice,  $T$  is the temperature,  $t$  is the time and  $\lambda_i$  is the ice thermal conductivity.

### *2.2.2. Transfers in the liquid phase*

In the liquid phase, mutual sucrose/water diffusion has to be taken into account. Indeed, when an ice crystal grows, liquid water concentration decreases near its surface but solute remains in the liquid phase where its concentration increases. Thus, sucrose concentration gradients appear. Coupling the mass conservation equation and Fick's law leads to Equation (83) (Second Fick's law).

$$\frac{\partial S}{\partial t} = \vec{\nabla} \cdot (D \vec{\nabla} C_s) \quad (83)$$

where  $S$  is the sucrose volume fraction in the product and  $D$  is the sucrose diffusivity in water.

As for the solid phase, heat conduction is considered throughout the liquid phase (Equation (84)).

$$\rho C_{pl} \frac{\partial T}{\partial t} = \vec{\nabla} \cdot (\lambda_l \vec{\nabla} T) \quad (84)$$

where  $C_{pl}$  is the mass specific heat capacity of the liquid phase (water and solute) and  $\lambda_l$  its thermal conductivity.

## **2.3. Interface and boundary conditions**

### *2.3.1. Liquid/solid interface conditions*

At the interface between the liquid and the solid phase, crystal growth happens. The growth rate ( $G_i$  in  $m s^{-1}$ ) is calculated thanks to Equation (85).

$$G_i = \alpha(T_{eq(C_s)} - T) \quad (85)$$

where  $\alpha$  is the crystalline growth coefficient which here only takes into account the resistance of incorporation for the water molecules in ice crystal structure.

As explained above, crystals are formed as pure ice, the solute remains in the solution and tends to move away from the crystal surface. So, the sum of the diffusive flux in the liquid phase (l) and convective flux is null at the interface (Equation (86)).

$$(-D\vec{\nabla}C_s \cdot \vec{n})|_l + G_i S = 0 \quad (86)$$

$\vec{n}$  is the unit normal vector to the interface oriented from the solid phase to the liquid phase.

The heat flux continuity is expressed with Equation (87) considering the heat conduction in the solid (i), the heat released by the water solidification and the heat conduction in the liquid phase (l).

$$(-\lambda_i \vec{\nabla}T \cdot \vec{n})|_i + \rho G_i L_f = (-\lambda_l \vec{\nabla}T \cdot \vec{n})|_l \quad (87)$$

where  $L_f$  is the latent heat of water fusion.

### 2.3.2. Boundary conditions

There is no heat flux at the lateral faces and at the symmetry plane (Equation (88)).

$$\vec{\nabla}T \cdot \vec{n} = 0 \quad (88)$$

At the product surface, the conductive heat flux is released to the surrounding cold air by convection (Equation (89)).

$$-\lambda \vec{\nabla}T \cdot \vec{n} = h(T - T_{ext}) \quad (89)$$

where  $h$  is the convective heat transfer coefficient,  $T_{ext}$  is the temperature of the surroundings. At all boundaries, there is no solute flux (Equation (90)).

$$\vec{\nabla}C_s \cdot \vec{n} = 0 \quad (90)$$

## 2.4. Numerical solution

Different numerical techniques can be employed to solve such a numerical problem considering moving interfaces. First, a moving mesh can be used so that each cell still contains only one phase (either solid or liquid). Secondly, a phase field approach can be applied as done by van der Sman (2016). Here an original level-set approach was implemented where a cell can contain both phases if an interface crosses the cell.

For the space discretization in 2D, a finite volume method with a fixed mesh of squares (of size  $\Delta x$ ) was used. Each cell is characterized by the temperature ( $T$ ), and the volume fraction of ice ( $I$ ), of liquid water ( $W$ ) and of solute ( $S$ ). Most of the cells are only composed of one

phase: liquid ( $I=0$   $C_s=S/(S+W)$ ) or solid ( $I=1$ ,  $W=S=0$ ). When an interface belongs to a cell, it contains both phases. The position of the interface is not precisely determined, but the volume fraction of each phase in the cell is known: the volume fraction of the solid corresponds to  $I$  and the volume fraction of the liquid phase to  $S+W$ . In all the case, the solute fraction in the liquid is  $C_s=S/(S+W)$ .

The numerical solving is divided into three steps in the following order: crystallization, solute diffusion and heat conduction.

#### *2.4.1. Crystallization*

The ice crystallization is solved with an explicit scheme.

A nucleus in a cell is activated if the local temperature is low enough according to Equation (81) that takes into account the equilibrium temperature and the super-cooling. In cells where a nucleus was activated, the ice volume fraction is set to a small value  $\epsilon$  and crystal growth can begin.

For example, if the problem of crystallization is considered in 1D and we suppose a cell (1) containing only ice, an adjacent cell (2) containing ice and liquid solution (water and solute) and a last cell (3) filled only with liquid. During the time step ( $\Delta t$ ), there is no modification for cell (1), it is still full of ice. For cell (2), the volume fraction of ice increases by  $\Delta I$  which is calculated by Equation (91).

$$\Delta I = G_i \frac{\Delta t}{\Delta x} \quad (91)$$

So, the new volume fraction of water in cell (2) is decreased by  $\Delta I$ . In this cell, if the ice volume fraction increase  $\Delta I$  is higher than the remaining water volume fraction ( $\Delta I > W$ ), ice overflows in the next cell (cell (3)) and cell (2) is full of ice. In cell (3), the new volume fractions are also updated. Ice growth only occurs in cells containing solid/liquid interface.

#### *2.4.2. Solute diffusion*

##### ***Solute Diffusive flux***

The solute diffusion is solved with an ADI scheme (Alternative Direction Implicit). It consists in solving the solute diffusion with an explicit scheme in one direction (vertical for example) and an implicit one in the other direction (horizontal for instance), and by alternating these schemes between directions for the next time step and so on. This scheme was selected to improve the numerical stability.

The solute diffusion in the liquid phase is taken into account by Fick's law. If we take the same example as previously, from cell (2) to cell (3) the volume flux ( $\varphi_s$ ) of solute between these cells is expressed by Equation (92).

$$\varphi_S = \frac{D(C_{s(2)} - C_{s(3)})}{\Delta x} \quad (92)$$

If cell (2) becomes full of ice ( $\Delta l > W$ ), all the remaining solute diffuses toward cell (3).

### *Estimation of the solute diffusivity*

One of the key parameter of this model is the diffusivity of the solute in water. This diffusivity strongly depends on the viscosity and the temperature of the solution. A reference value for the diffusivity of sucrose in water ( $D_0$ ) was taken as  $0.52 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  (dilute solution at  $T_0 = 25^\circ\text{C}$ ) (Bimbenet et al., 2002). Then, from this reference, Stokes-Einstein law was used to link the diffusivity to the temperature and to the dynamic viscosity of the solution (Equation (93)).

$$D = \frac{k(T+273.15)}{6\pi r\mu} \Rightarrow D = D_0 \frac{T+273.15}{T_0+273.15} \frac{\mu_0}{\mu} \quad (93)$$

$\mu_0$  is the dynamic viscosity of pure water at  $25^\circ\text{C}$  and  $\mu$  is the viscosity of the sucrose solution estimated as a function of the temperature and the solute fraction in the solution with Génotelle equation (1978) (Bubník and Kadlec, 1996) (Equation (94)).

$$\mu = 10^{-3} 10^{22.46N - 0.114 + M(1.1 + 43.1N^{1.25})} \quad (94)$$

Where  $N = \frac{100C_s}{1900 - 1800C_s}$  and  $M = \frac{30 - T}{91 + T}$

### *2.4.3. Heat conduction*

The conduction is also solved with an ADI scheme including the heat released by water crystallization in cells containing phase interfaces:  $L_f \Delta l$ .

The model was implemented with MatLab<sup>®</sup> for a cell size of  $2.5 \mu\text{m}$ . The time step was chosen so that the maximal value of ice fraction increase  $\Delta l$  remains lower than 5 %. This way, it was possible to calculate at each time step and for each cell of the mesh, the corresponding temperature and the volume fractions of water, ice and sucrose.

## **3. RESULTS AND DISCUSSIONS**

A sucrose solution of 20 % w/w with an initial temperature of  $0^\circ\text{C}$  was considered. Simulation were run for a mechanical freezing condition ( $T_{ext} = -30^\circ\text{C}$ ,  $h = 55 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$ ) and a cryogenic freezing condition ( $T_{ext} = -100^\circ\text{C}$ ,  $h = 67 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$ ) until the product core temperature reaches  $-18^\circ\text{C}$ .

### **3.1. Freezing monitoring at microscopic scale**

Data estimated by the model were used to monitor the various variables during the freezing process. Results of temperature, ice volume fraction and solute volume fraction in the solution were visualized near the product surface (from 0 to  $400 \mu\text{m}$  depth) for three different times :

at the beginning of freezing ( $t=50$  s), at about mid-time ( $t=800$  s) and at the end ( $t=1320$  s) for  $T_{ext}=-30^{\circ}\text{C}$  (Figure 57).

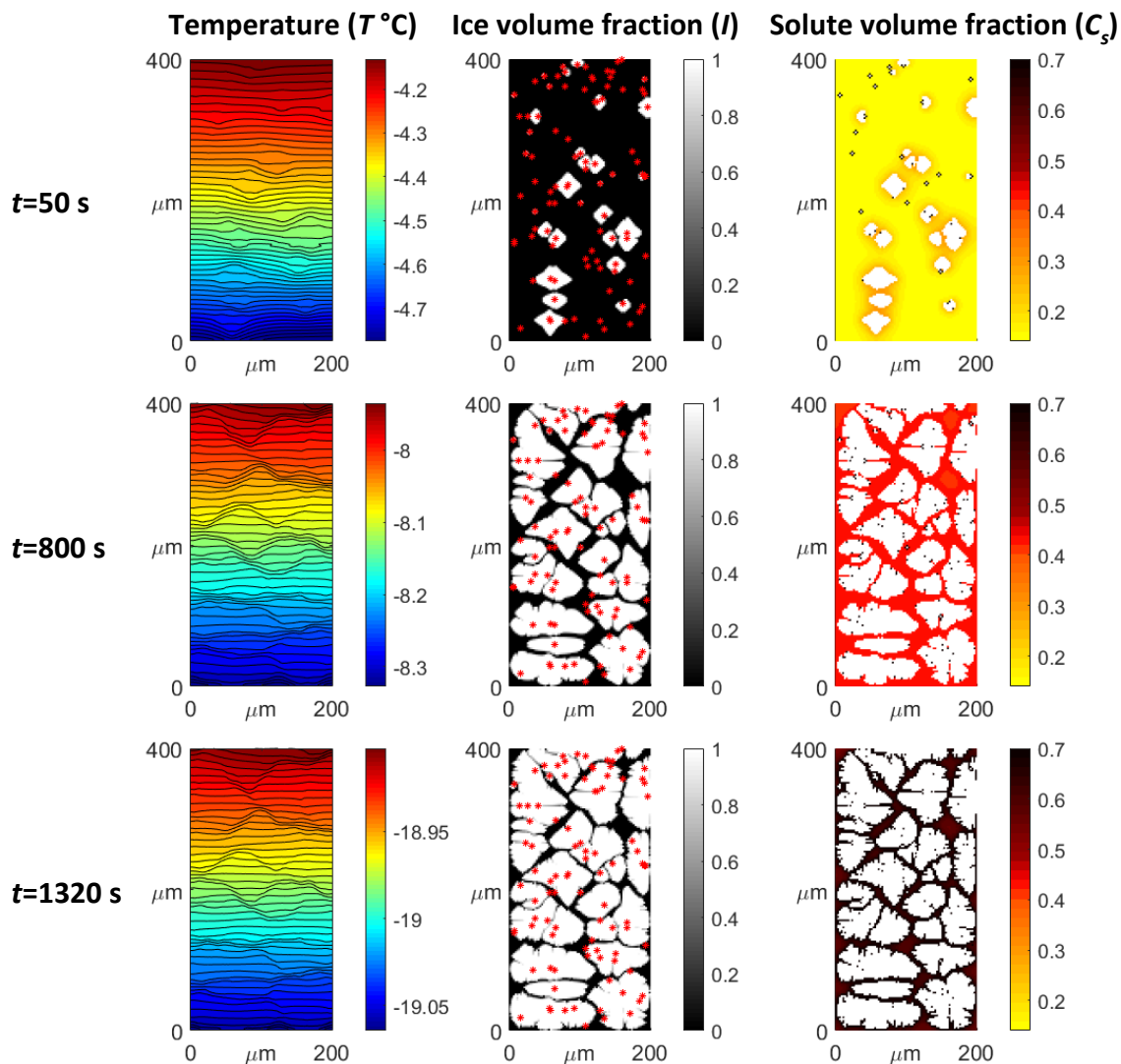


Figure 57 : Temperature, volume fraction of ice and solute volume fraction in the solution near the product surface during freezing ( $t=50$  s,  $t=800$  s and  $t=1320$  s). Black lines on temperature diagrams represent temperature isotherms. Red points on diagrams of ice volume fraction are the positions of nucleation sites.

After 50 s of freezing (Figure 57), the surface temperature is close to  $-5^{\circ}\text{C}$ . The super-cooling is low enough to activate some nucleation sites where crystal growth starts. The solute fraction is zero inside the crystals and solute is repelled from the crystal surface, increasing the solute fraction in the solution in their vicinity.

During freezing, the heat is conducted throughout the product from its core to its surface where it is released. Thermal conductivity is about 4 times higher for ice than for the unfrozen solution. So, the temperature gradients are lower in the ice crystals than in the unfrozen solution. This phenomenon is revealed by temperature isotherms on (Figure 57).

Considering the ice volume fraction, during freezing, the cooling allows activating deeper and more numerous nucleation sites leading to crystal growth.

Finally, crystals keep growing until the end of freezing, releasing the solute which volume fraction increases in the remaining unfrozen solution.

Temperature versus time is plotted on Figure 58 for the product surface, its core and for 3 points A, B and C. For all the points, three main freezing periods are observed: pre-cooling, freezing step and sub-cooling. Moreover, the phenomenon of super-cooling is noticeable between the pre-cooling and the freezing step. This super-cooling is needed for nucleation, once nucleation sites are activated the nuclei grow rapidly and a large amount of latent heat of solidification is released. This is why temperatures suddenly increase after super-cooling. This super-cooling is lower for the mechanical condition (surface reaches  $-5^{\circ}\text{C}$  before freezing) than for the cryogenic one (surface reaches  $-10^{\circ}\text{C}$  before freezing) which means that less nuclei would grow as crystals. Furthermore, for both conditions, the super-cooling is high at the product surface and becomes lower when going deeper in the product.

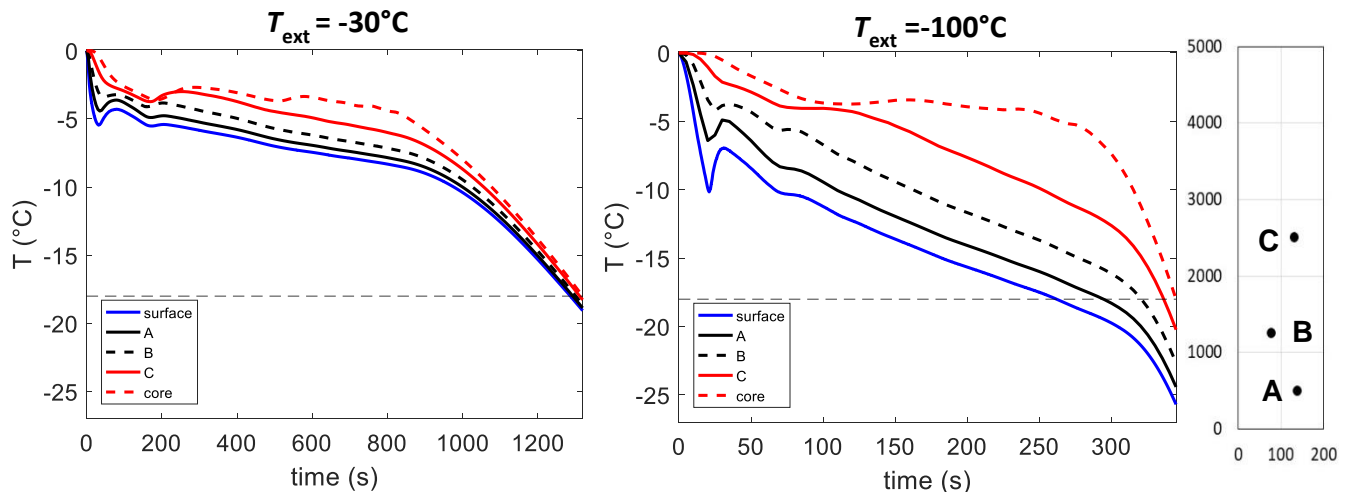


Figure 58 : Temperature at the surface, core and at position A, B and C of the product according to the freezing time. The diagram on the right shows the location of A, B and C.

### 3.2. Final results on ice crystals

Figure 59 presents the ice crystals from the product surface to a 2500- $\mu\text{m}$ -depth for both freezing temperatures at the end of freezing (when core temperature reaches  $-18^{\circ}\text{C}$ ). From these results, a graph showing each crystal equivalent diameter according to its depth in the product is deduced (the equivalent diameter is the diameter of a circle having the same surface as the crystal).

Crystals are smaller for  $T_{\text{ext}}=-100^{\circ}\text{C}$  (about  $18\ \mu\text{m}$ ) than for  $T_{\text{ext}}=-30^{\circ}\text{C}$  ( $50\text{-}100\ \mu\text{m}$ ). Moreover, crystals are smaller near the surface and larger at the product core: averagely the crystal size increases from  $50$  to  $100\ \mu\text{m}$  for  $T_{\text{ext}}=-30^{\circ}\text{C}$ . Indeed, as shown on Figure 58, going closer to the product core decreases the freezing rate and nucleation. However, for the fast freezing ( $-100^{\circ}\text{C}$ ), this effect is less visible: crystal size increases from  $15$  to  $18\ \mu\text{m}$ . When the freezing rate is high (Figure 58), nucleation is almost simultaneous in the whole product and many small ice crystals are formed throughout the product.

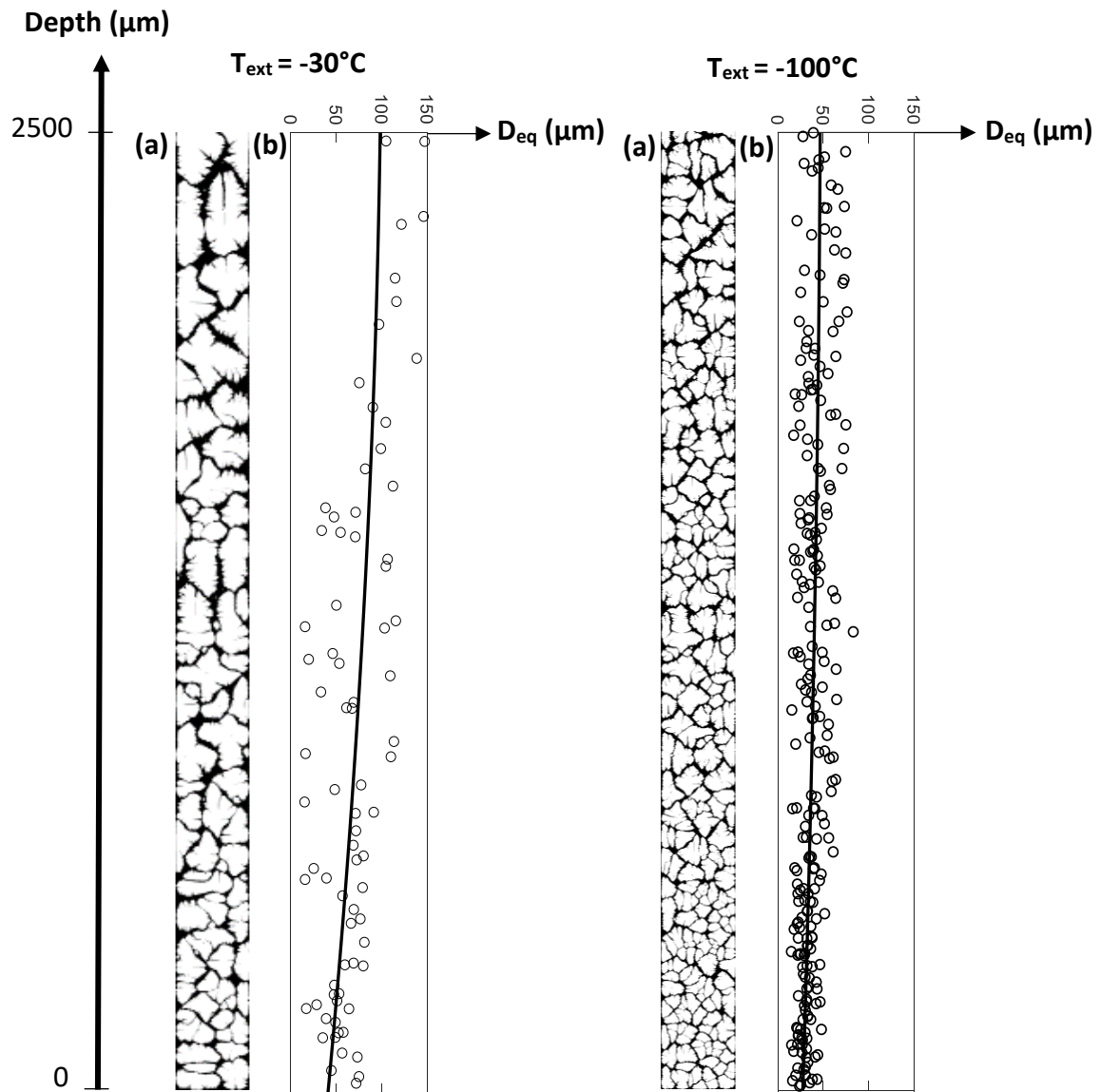


Figure 59 : Ice crystals at the end of freezing from the product surface to a 2500- $\mu\text{m}$ -depth for a freezing at  $-30^\circ\text{C}$  and at  $-100^\circ\text{C}$ . Ice crystal visualizations (a) and ice crystal equivalent diameter according to the product depth (b).

Finally, equivalent diameters were estimated from final results for each crystal in the whole sample. Figure 60 presents the corresponding cumulative crystal size distributions. Results given by the developed model evolves in the same way as what can be found with experiments. Indeed, crystals are about twice smaller for the freezing at  $-100^\circ\text{C}$  (median= $36.7\ \mu\text{m}$ ) than for the freezing at  $-30^\circ\text{C}$  (median= $70.8\ \mu\text{m}$ ). Moreover, the distribution is narrower for  $-100^\circ\text{C}$  (range: 16 to  $90\ \mu\text{m}$ ) than for  $-30^\circ\text{C}$  (range: 16  $\mu\text{m}$  to  $190\ \mu\text{m}$ ) as can also be seen on Figure 59. These results point out the positive effect of the freezing rate on ice crystal characteristics.

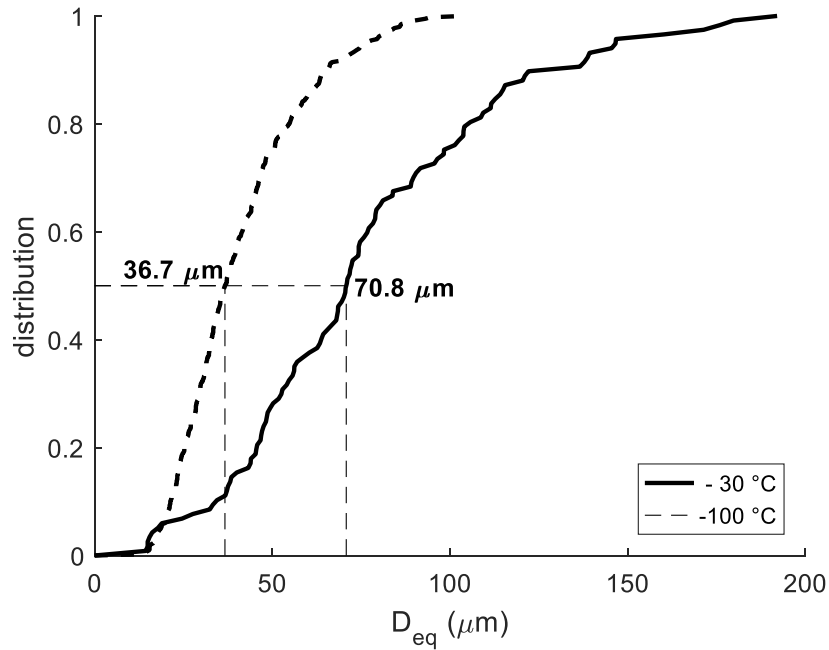


Figure 60 : Predicted distributions of equivalent diameter of ice crystals for a freezing at  $-30^{\circ}\text{C}$  ( $h=55 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$ ) and  $-100^{\circ}\text{C}$  ( $h=67 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$ )

#### 4. CONCLUSIONS

The model developed at ice crystal scale is able to predict ice crystal growth throughout the product considering ice crystallization, solute diffusion and heat transfer at microscopic scale. Moreover, various freezing conditions can be compared with this model. First, a qualitative comparison can be easily done by visualization of all the crystals at different times and different positions. Secondly, quantitative results about the crystal size distributions can be obtained. Results highlight the effect of the freezing rate on crystal size distributions and numbers (much smaller and numerous crystals for cryogenic conditions) and also of the position in the product (smaller crystals near the product surface).

#### ACKNOWLEDGEMENTS

The authors gratefully acknowledge the financial support granted by the CIFRE department (Conventions Industrielles de Formation par la Recherche) from the French ANRT (Association Nationale Recherche et Technologie).



**NOMENCLATURE**

$C_{pi}$	Specific heat capacity of ice ( $J\ kg^{-1}\ K^{-1}$ )	$C_{pl}$	Specific heat capacity of the liquid phase ( $J\ kg^{-1}\ K^{-1}$ )
$C_s$	Volume fraction of solute in the solution	$D$	Sucrose diffusivity ( $m^2\ s^{-1}$ )
$G_i$	Crystal growth rate ( $m\ s^{-1}$ )	$h$	Convective heat transfer coefficient ( $W\ m^{-2}\ K^{-1}$ )
$I$	Volume fraction of ice	$k$	Boltzmann constant ( $1.380.6 \times 10^{-23}\ m^2\ kg\ s^{-2}\ K^{-1}$ )
$L_f$	Latent heat of fusion ( $J\ kg^{-1}$ )	$r$	Equivalent radius of the sucrose molecule (m)
$S$	Volume fraction of solute	$t$	Time (s)
$T$	Temperature ( $^{\circ}C$ )	$T_{eq}$	Equilibrium freezing temperature ( $^{\circ}C$ )
$T_{ext}$	Temperature in the freezer ( $^{\circ}C$ )	$\Delta T_s$	Super-cooling temperature difference ( $^{\circ}C$ )
$W$	Volume fraction of liquid water	$x$	Position (m)
$\alpha$	Crystalline growth coefficient ( $m\ s^{-1}\ K^{-1}$ )	$\varepsilon$	Small value (typically 0.001)
$\lambda_i$	Heat conductivity of ice ( $W\ m^{-1}\ K^{-1}$ )	$\lambda_l$	Heat conductivity of the liquid phase ( $W\ m^{-1}\ K^{-1}$ )
$\mu$	Dynamic viscosity of the solution (Pa s)	$\varphi_s$	Volume flux of solute ( $m\ s^{-1}$ )
$\rho$	Density ( $kg\ m^{-3}$ )		



## **Conclusion générale et perspectives**



## **Conclusion générale et perspectives**

La problématique initiale et l'objectif de ce travail de thèse était d'obtenir des données précises et fiables sur l'influence de la vitesse de congélation, au niveau macroscopique, en terme de perte de masse des aliments pendant la congélation et, au niveau microscopique, en terme de caractéristiques de la cristallisation. Le travail devait également permettre de développer des outils afin d'être capable de prédire ces phénomènes en fonction des caractéristiques de l'aliment et des conditions opératoires du procédé de congélation. Ainsi, la thèse a été construite à deux échelles de la congélation, macroscopique et microscopique, chaque niveau s'articulant autour d'une étude expérimentale et d'un modèle de prédiction.

### *Bilan sur l'étude bibliographique*

Afin de répondre à cette problématique, une étude bibliographique a été réalisée sur les transferts d'énergie et d'eau ayant lieu pendant la congélation et leur modélisation. Elle s'est poursuivie sur les phénomènes de cristallisation à l'échelle microscopique.

Cet état de l'art a montré que très peu d'études ont concerné l'évaluation de la perte de masse pour des conditions de congélation cryogénique. Celles qui en font mention, comparent des conditions mécaniques et cryogéniques obtenues dans des appareils différents et donc des écoulements de fluide froid (air, azote ou CO<sub>2</sub>) variables, la comparaison des résultats est alors discutable.

Pour ce qui est des modèles de prédiction de la durée de congélation et de la perte de masse, ils font appel à de nombreuses expressions et valeurs expérimentales propres à chaque produit comme l'évolution de l'activité de l'eau, la température de début de congélation et l'évolution de la fraction de glace. Ces modèles ont été validés avec des données expérimentales dans le domaine de la congélation mécanique mais pas dans le domaine cryogénique.

L'état de l'art de la congélation au niveau de la cristallisation a révélé de nombreuses données expérimentales disponibles. Cependant, ces données ont été acquises avec des techniques d'observation engendrant souvent l'introduction d'artéfacts et menant à des informations uniquement sur un plan de section (2D). Ces méthodes sont peu à peu remplacées et améliorées afin d'obtenir des acquisitions sur le volume de l'échantillon et nécessitant le moins de préparation possible afin d'éviter des modifications de structure.

Pour ce qui est des modèles de prédiction de la cristallisation, deux types de modélisation existent. Le premier type est basé sur des bilans de population : la nucléation et la croissance cristalline sont calculées à partir de l'écart à l'équilibre thermodynamique. Il est alors possible d'estimer la distribution de tailles des cristaux dans un volume représentatif sans pour autant décrire individuellement chaque cristal. L'approche « phase field method » utilisée récemment pour la cristallisation d'une solution sucrée par van der Sman (2016) permet de modéliser explicitement la croissance cristalline à l'échelle du cristal. Il est ainsi possible

d'accéder à la distribution de taille des cristaux mais aussi de visualiser leur croissance pendant la congélation. Cependant, cette approche ne prend pas en compte la nucléation et est complexe à mettre en œuvre notamment sur des grands domaines (pour étudier l'influence de la position dans l'échantillon sur la cristallisation par exemple).

*Bilan sur l'étude macroscopique de la congélation*

Dans un premier temps, afin d'étudier les transferts d'énergie et d'eau dans les aliments, une armoire de surgélation permettant de contrôler avec précision les conditions opératoires de congélation (température et vitesse d'écoulement) et de fonctionner à la fois dans des conditions de congélation mécanique et cryogénique a été dimensionnée. Fabriquée par un prestataire extérieur, elle a été installée sur le Paris Innovation Campus Air Liquide puis mise en fonctionnement. Un travail important de réglages et validation de l'homogénéité des conditions opératoires s'en est suivi. Cette armoire couplée avec un dispositif de pesée des échantillons a permis d'obtenir des résultats répétables de durées de congélation et de pertes de masse sur des échantillons de Tylose® et de viande hachée de bœuf pour 7 conditions opératoires et plusieurs températures initiales, états de surface et « porosité » (Tylose®). Les résultats montrent, entre autres, l'effet significatif de la température de congélation sur la déshydratation : passer de -30°C à -100°C réduit la perte de masse de la Tylose® de 1.61 %, à 0.71 % (vitesse d'écoulement 3.9 m s<sup>-1</sup>). De plus, les résultats de perte de masse ont été reliés aux cinétiques de descente en température de la surface des plaques de Tylose® afin de vérifier la cohérence des résultats expérimentaux.

Dans un deuxième temps, ces résultats expérimentaux ont été utilisés afin de valider un modèle de prédiction développé en parallèle. Ce modèle a été développé afin de prédire la durée de congélation, la perte de masse et l'épaisseur de la couche déshydratée formée par sublimation de la glace en surface. Il est basé sur la résolution (1D) des équations de transfert thermique et d'eau dans les aliments. Contrairement aux modèles présents dans la littérature, il permet de relier des paramètres clés entre eux : activité de l'eau, température initiale de congélation, fraction de glace. Ainsi, les seules données expérimentales nécessaires pour la prédiction sont la variation de l'enthalpie du produit avec la température et la diffusivité de l'eau dans l'aliment non congelé.

*Bilan sur l'étude microscopique de la congélation*

L'étude de la cristallisation s'est principalement faite sur de la viande hachée de bœuf. Une méthode d'observation innovante, par micro-tomographie à rayon X, validée sur d'autres produits (carotte et pomme) a été appliquée sur des échantillons congelés de viande hachée afin d'obtenir des informations sur la cristallisation (distribution de tailles, nombre de cristaux) en fonction de la vitesse de congélation. Cette technique permet d'obtenir des images 3D du volume des échantillons sur lesquelles, après un traitement d'images permettant de délimiter chaque cristal, il est possible d'obtenir des informations précises et quantitatives sur la cristallisation. Les résultats obtenus pour 6 conditions opératoires par micro-tomographie à rayon X sur des produits congelés et lyophilisés ont été comparés. D'autres méthodes

d'analyses 2D ont également été utilisées sur des échantillons lyophilisés après congélation à  $-30^{\circ}\text{C}/3.9 \text{ m s}^{-1}$  ( $0.9^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ) et à  $-100^{\circ}\text{C}/3.9 \text{ m s}^{-1}$  ( $3.3^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ) : microscopie optique en fluorescence et microscopie électronique à balayage. Enfin, des essais ont été menés en cryo-microscopie à balayage électronique. Ces méthodes donnent des résultats d'ordre qualitatif sur l'influence de la vitesse de congélation sur la cristallisation. Tous les résultats vérifient que plus la vitesse de congélation est grande, plus les cristaux seront petits ( $202 \mu\text{m}$  à  $0.9^{\circ}\text{C min}^{-1}$  contre  $73 \mu\text{m}$  à  $4.5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ) et nombreux.

Pour ce qui est de la modélisation de la cristallisation à l'échelle du cristal, un modèle de prédiction a été développé afin de simuler la cristallisation dans des solutions. Ce modèle résout en 2D les équations de transfert d'énergie et de matière (diffusion du soluté et croissance cristalline) à l'échelle du cristal et pour chacune des phases de la solution (liquide ou solide). Au niveau de l'interface entre les phases, la méthode « level set » a été utilisée. Les résultats de prédiction de la cristallisation permettent une visualisation concrète de l'évolution des sites de nucléation, de la croissance cristalline, de la morphologie des cristaux et des champs de concentration en soluté et eau dans la solution au cours de la congélation. Outre cette visualisation, des données sur le nombre de nuclei activés et sur la distribution de tailles des cristaux sont obtenus. Le maillage du produit étant réalisé de son plan de symétrie jusqu'à la surface, une autre donnée intéressante, décrite dans aucun autre modèle, est l'évolution de la distribution de tailles de cristaux de la surface au centre.

#### Valorisation de la thèse

Les différents résultats de la thèse ont été valorisés sous plusieurs aspects. Dans un premier temps, une interface simple a été créée de manière à utiliser le modèle de prédiction des transferts d'énergie et d'eau dans les aliments pendant la congélation. Quelques résultats issus de l'étude de la cristallisation ont été implémentés sur cette interface afin d'avoir une base de comparaison qualitative des tailles de cristaux en fonction des conditions opératoires. Cette interface est importante dans la pratique car elle est utilisable par un grand nombre de personnes et donne des résultats de prédictions rapides et précis. Elle offre la possibilité de fragmenter le procédé de congélation en plusieurs étapes dont les conditions opératoires sont propres à chacune (température et coefficient convectif de transfert de chaleur) ce qui permet un grand nombre de combinaisons et de solutions possibles.

Les résultats expérimentaux sur les transferts et sur les caractéristiques de la cristallisation sont des arguments chiffrés et directement utilisables dans le cadre de la commercialisation de nouveaux équipements cryogéniques.

Enfin, outre les articles présentés, les travaux ont été et seront présentés dans le cadre de congrès internationaux :

- **Conférence** 5<sup>th</sup> IIR Conference on sustainability and the cold chain (avril 2018, Pékin, Chine)

---

**Titre** Measurement of food dehydration during freezing: development of an experimental tool and application to tylose  
Présentation orale et communication

---

**Auteurs** Violette MULOT, Hayat BENKHELIFA, Didier PATHIER, Fatou-Toutie NDOYE, Denis FLICK

---

**Description** Le sujet était la présentation du dispositif expérimental pour la congélation et l'évaluation de la perte de masse, sa caractérisation et des premiers résultats expérimentaux obtenus pour la Tylose®.

---
- **Conférence** 32<sup>nd</sup> EFFoST Conference (Novembre 2018 Nantes, France)

---

**Titre** Comparison of predicted weight loss during freezing on a grid or on a plate  
Présentation orale

---

**Auteurs** Violette MULOT, Hayat BENKHELIFA, Didier PATHIER, Fatou-Toutie NDOYE, Denis FLICK

---

**Description** Il s'agissait de présenter le modèle macroscopique des transferts d'énergie et d'eau. Les résultats obtenus pour différents taux de perforation du support sur lequel repose les produits ont été décrits en appliquant des conditions limites différentes sur les surfaces inférieures et supérieures d'une plaque de Tylose® (surface de déshydratation modifiée et prise en compte d'une résistance de contact pour le transfert d'énergie à la surface inférieure).

---
- **Conférence** 25<sup>th</sup> IIR International congress of refrigeration (août 2019, Montréal, Canada)

---

**Titre** Modelling freezing of food products at ice crystals scale  
Présentation orale et communication

---

**Auteurs** Violette MULOT, Christophe DOURSAT, Hayat BENKHELIFA, Fatou-Toutie NDOYE, Didier PATHIER, Denis FLICK

---

**Description** Cette présentation correspond à la communication proposée Chapitre 3-Partie 2. L'objectif est de décrire le modèle de prédiction de la cristallisation ainsi que de donner quelques résultats de simulations. Cette présentation orale sera effectuée par Christophe Doursat.

---

### Perspectives

Ce travail de thèse a ouvert plusieurs perspectives (Figure 61).

Dans un premier temps, au niveau de l'étude macroscopique de la congélation, d'une manière générale, davantage de produits alimentaires présentant des caractéristiques différentes mais



aussi des conditions opératoires de congélation peuvent être étudiés avec le pilote expérimental développé.

Au niveau de ce dispositif, des améliorations peuvent être apportées notamment pour contrôler l'hygrométrie pour des températures plutôt élevées de congélation (au-dessus de  $-40^{\circ}\text{C}$  par exemple) dans l'objectif de se rapprocher davantage des conditions réelles de congélation mécanique.

Ensuite, des essais à l'échelle industrielle de suivi de la température et d'évaluation de la perte de masse due à la congélation donneraient des données dans des conditions réelles. Ces données seraient à comparer à celles obtenues avec le dispositif pilote et par simulation afin de recouper les résultats et valider le modèle en conditions industrielles.

De plus, une étude expérimentale afin d'estimer l'évolution de la diffusivité de l'eau avec la température dans différents aliments serait intéressante car il s'agit d'une donnée expérimentale importante, rarement précise et disponible dans la littérature. Ces diffusivités permettraient d'alimenter le modèle et de le rendre utilisable pour un plus grand nombre de produits.

Enfin, coupler ce modèle avec des enjeux économiques, c'est-à-dire, prendre en compte le coût associé à la déshydratation (perte de masse) du produit et le coût de fonctionnement des installations de congélation créerait un outil décisionnel précieux de choix et d'optimisation de la technologie de congélation par rapport au type de produit à congeler ou surgeler. Dans des perspectives plus larges, il serait également intéressant de prendre en considération l'empreinte écologique.

Dans un deuxième temps, au niveau de l'étude microscopique, d'autres vitesses de congélation pourraient être étudiées et la technique d'observation par micro-tomographie à rayon X sur le produit congelé pourrait être adaptée à d'autres aliments.

Pour le modèle de cristallisation, il devra être validé et de nombreux paramètres devront être ajustés à partir de résultats expérimentaux (facteur de croissance cristalline, température de nucléation, facteurs de forme pour la croissance cristalline). Le modèle de cristallisation complété avec les équations de déshydratation serait un outil précieux pour la prédiction des phénomènes au niveau de la couche déshydratée et pour connaître l'influence de la structure et des cristaux sur les paramètres de transferts macroscopiques. Ces données pourront venir alimenter le modèle de prédiction de la perte de masse. Enfin, un modèle couplant cristallisation et déshydratation pourrait être adapté à d'autres procédés telle que la lyophilisation.

Que ce soit à partir des données expérimentales ou des données numériques, les caractéristiques de la cristallisation sont un indicateur clé de la qualité du produit après congélation, puis pendant son stockage en chambre froide ou congélateur et surtout du produit une fois décongelé chez le consommateur. Il serait intéressant de corrélérer les caractéristiques des cristaux (taille, nombre, forme) obtenues par modélisation ou expérimentalement (après congélation et/ou après stockage) à des caractéristiques de structure macroscopique et à des critères sensoriels pour différents types d'aliments.

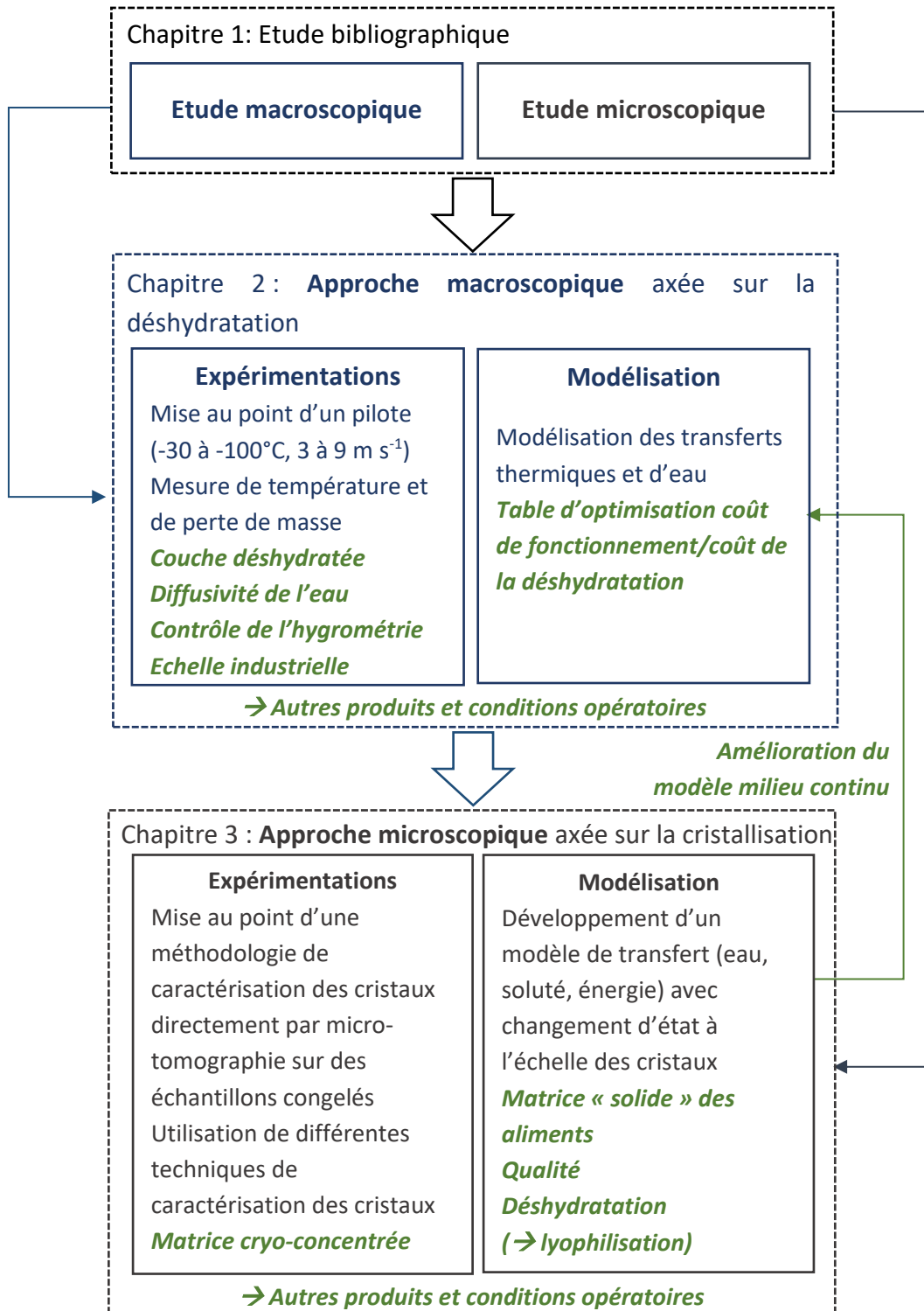


Figure 61 : Perspectives de la thèse (en vert)

## **Références bibliographiques**



## Références bibliographiques

- Alizadeh, E., Chapleau, N., de Lamballerie, M., Le-Bail, A., (2007). Effect of different freezing processes on the microstructure of Atlantic salmon (*Salmo salar*) fillets. *Innovative Food Science & Emerging Technologies* 8(4), 493-499.
- Anderson, B.A., Singh, R.P., (2005). Moisture diffusivity in Tylose gel (Karlsruhe test material). *Journal of Food Science* 70(5), 331-337.
- Andreasen, M.B. (2009). Modelling of Heat and Mass Transfer in Food Products In *Proceedings of COMSOL Conference*, Milan.
- Anese, M., Manzocco, L., Panozzo, A., Beraldo, P., Foschia, M., Nicoli, M.C., (2012). Effect of radiofrequency assisted freezing on meat microstructure and quality. *Food Research International* 46(1), 50-54.
- Arellano, M., Benkhelifa, H., Alvarez, G., Flick, D., (2013). *Coupling population balance and residence time distribution for the ice crystallization modeling in a scraped surface heat exchanger*.
- Arellano, M., Benkhelifa, H., Flick, D., Alvarez, G., (2012). Online ice crystal size measurements during sorbet freezing by means of the focused beam reflectance measurement (FBRM) technology. Influence of operating conditions. *Journal of Food Engineering* 113(2), 351-359.
- Baier-Schenk, A., Handschin, S., von Schonau, M., Bittermann, A.G., Bachi, T., Conde-Petit, B., (2005). In situ observation of the freezing process in wheat dough by confocal laser scanning microscopy (CLSM): Formation of ice and changes in the gluten network. *Journal of Cereal Science* 42(2), 255-260.
- Bald, W.B., (1991). *Food freezing, Today and Tomorrow*. Springer-Verlag London.
- Ban, C., Yoon, S., Han, J., Kim, S.O., Han, J.S., Lim, S., Choi, Y.J., (2016). Effects of freezing rate and terminal freezing temperature on frozen croissant dough quality. *Lwt-Food Science and Technology* 73, 219-225.
- Becker, B.R., Fricke, B.A., (1999). Evaluation of semi-analytical/empirical freezing time estimation methods part I: Regularly shaped food items. *Hvac&R Research* 5(2), 151-169.
- Becker, B.R., Misra, A., Fricke, B.A., (1996). Bulk Refrigeration of Fruits and Vegetables Part II: Computer Algorithm for Heat Loads and Moisture Loss. *Hvac&R Research* 2(3), 215-230.
- Bevilacqua, A.E., Zaritzky, N.E., (1980). Ice morphology in frozen beef. *International Journal of Food Science & Technology* 15(6), 589-597.
- Bimbenet, J.J., Duquenoy, A., Trystram, G., (2002). *Génie des procédés alimentaires-Des bases aux applications* (Ria ed). Dunold.
- Bird, R.B., Stewart, W.E., Lightfoot, E.N., (2002). *Transport Phenomena* (Second edition ed).
- Boonsumrej, S., Chaiwanichsiri, S., Tantratian, S., Suzuki, T., Takai, R., (2007). Effects of freezing and thawing on the quality changes of tiger shrimp (*Penaeus monodon*) frozen by air-blast and cryogenic freezing. *Journal of Food Engineering* 80(1), 292-299.
- Bresson, J.C., (1973). Modifications du comportement de l'eau des membranes vitelines après un cycle de congélation (Thèse), *Institut national des sciences appliquées de Lyon*. Université Claude Bernard Lyon.

- Bubník, Z., Kadlec, P., (1996). *Formulas for calculation of properties of sugar solutions and sucrose crystals*.
- Bustabad, O.M., (1999). Weight loss during freezing and the storage of frozen meat. *Journal of Food Engineering* 41(1), 1-11.
- Califano, A.N., Calvelo, A., (1980). Weight loss prediction during meat chilling. *Meat Science* 5(1), 5-15.
- Campanone, L.A., Roche, L.A., Salvadori, V.O., Mascheroni, R.H., (2002). Monitoring of weight losses in meat products during freezing and frozen storage. *Food Science and Technology International* 8(4), 229-238.
- Campañone, L.A., Roche, L.A., Salvadori, V.O., Mascheroni, R.H., (2006). Structural studies on unpackaged foods during their freezing and storage. *Journal of Food Science* 71(5), 218-226.
- Campanone, L.A., Salvadori, V.O., Mascheroni, R.H., (2005). Food freezing with simultaneous surface dehydration: approximate prediction of weight loss during freezing and storage. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 48(6), 1195-1204.
- Campañone, L.A., Salvadori, V.O., Mascheroni, R.H., (2001). Weight loss during freezing and storage of unpackaged foods. *Journal of Food Engineering* 47(2), 69-79.
- Campañone, L.A., Salvadori, V.O., Mascheroni, R.H., (2005a). Food freezing with simultaneous surface dehydration: approximate prediction of freezing time. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 48(6), 1205-1213.
- Campañone, L.A., Salvadori, V.O., Mascheroni, R.H., (1998). Finite-difference method to solve coupled heat and mass balances with simultaneous surface dehydration during freezing. *Latin American Applied Research* 28, 83-88.
- Carson, J.K., (2006). Review of effective thermal conductivity models for foods. *International Journal of Refrigeration* 29(6), 958-967.
- Casenave, C., Dochain, D., Alvarez, G., Arellano, M., Benkhelifa, H., Leducq, D., (2014). Model identification and reduction for the control of an ice cream crystallization process. *Chemical Engineering Science* 119, 274-287.
- Casenave, C., Dochain, D., Alvarez, G., Benkhelifa, H., Flick, D., Leducq, D., (2012). Steady-state and stability analysis of a population balance based nonlinear ice cream crystallization model, *2012 American Control Conference (ACC)*, pp. 6461-6466.
- Chassagne-Berces, S., (2009). Congélation des produits végétaux : caractérisation des cellules et des tissus et influence des cinétiques de refroidissement sur la qualité des fruits (Thèse), *Sciences et procédés alimentaires*. Institut des sciences et industries du vivant et de l'environnement (AgroParisTech).
- Chassagne-Berces, S., Poirier, C., Devaux, M.F., Fonseca, F., Lahaye, M., Pigorini, G., Girault, C., Marin, M., Guillon, F., (2009). Changes in texture, cellular structure and cell wall composition in apple tissue as a result of freezing. *Food Research International* 42(7), 788-797.
- Chen, N.H., Othmer, D.F., (1962). New Generalized Equation for Gas Diffusion Coefficient. *Journal of Chemical & Engineering Data* 7(1), 37-41.
- Cleland, A.C., Earle, R.L., (1984). Assessment of Freezing Time Prediction Methods. *Journal of Food Science* 49(4), 1034-1042.

Cleland, D.J., Cleland, A.C., Jones, R.S., (1994). Collection of accurate experimental data for testing the performance of simple methods for food freezing time prediction. *Journal of Food Process Engineering* 17(1), 93-119.

Cogné, C., Andrieu, J., Laurent, P., Besson, A., Nocquet, J., (2003). Experimental data and modelling of thermal properties of ice creams. *Journal of Food Engineering* 58(4), 331-341.

Corriou, J.P., (1985). Thermodynamique chimique Diagrammes thermodynamiques. Techniques de l'ingénieur Thermodynamique et cinétique chimique base documentaire : TIB323DUO (ref. article : j1026).

Eckert, E.R.G., Goldstein, R.J., (1976). *Measurements in heat transfer* (2nd edition ed). Hemisphere Pub. Corp.

Erickson, M.C., Hung, Y.-C., (1997). *Quality in frozen food*. Springer Science+Business Media B.V. .

Espinoza Rodezno, L.A., Sundararajan, S., Solval, K.M., Chotiko, A., Li, J., Zhang, J., Alfaro, L., Bankston, J.D., Sathivel, S., (2013). Cryogenic and air blast freezing techniques and their effect on the quality of catfish fillets. *LWT - Food Science and Technology* 54(2), 377-382.

Evans, J.A., (2008). *Frozen Food Science and Technology*. Blackwell Publishing.

Fennema, O., (1981). Water activity at subfreezing temperatures, in: Stewart, G.F. (Ed.), *Water Activity: Influences on Food Quality*. Academic Press, pp. 713-732.

Fissore, D., Pisano, R., (2015). Computer-Aided Framework for the Design of Freeze-Drying Cycles: Optimization of the Operating Conditions of the Primary Drying Stage. *Processes* 3(2), 406-421.

Fricke, B.A., Becker, B.R., (2001). Evaluation of thermophysical property models for foods. *Hvac&R Research* 7(4), 311-330.

Frisullo, P., Laverse, J., Marino, R., Del Nobile, M.A., (2009). X-ray computed tomography to study processed meat microstructure. *Journal of Food Engineering* 94(3-4), 283-289.

Gonzalez-Ramirez, J.E., Arellano, M., Leducq, D., Alvarez, G., Benkhelifa, H., Flick, D., Int Inst, R., (2011). Moments model for a continuous sorbet crystallization process, *23rd IIR International Congress of Refrigeration*. Int Inst Refrigeration, Paris, pp. 4340-+.

Grenier, A., (2003). Caractérisation par IRM et modélisation des transferts thermiques dans une matrice à structure alvéolée évolutive. Application à la congélation, décongélation-pousse d'un pâton de pain (Thèse), *Sciences pour l'ingénieur-Génie des procédés*. Ecole Polytechnique - Université de Nantes.

Gulati, T., Datta, A.K., (2013). Enabling computer-aided food process engineering: Property estimation equations for transport phenomena-based models. *Journal of Food Engineering* 116(2), 483-504.

Hamdami, N., Monteau, J.-Y., Le Bail, A., (2004a). Heat and mass transfer in par-baked bread during freezing. *Food Research International* 37(5), 477-488.

Hamdami, N., Monteau, J.-Y., Le Bail, A., (2004b). Simulation of coupled heat and mass transfer during freezing of a porous humid matrix. *International Journal of Refrigeration* 27(6), 595-603.

Hartel, R.W., (2001). *Crystallization in Foods*. Aspen Publishers, Inc, Gaithersburg, Maryland.

- Hernández Parra, O.D., Ndoye, F.-T., Benkhelifa, H., Flick, D., Alvarez, G., (2018). Effect of process parameters on ice crystals and air bubbles size distributions of sorbets in a scraped surface heat exchanger. *International Journal of Refrigeration* 92, 225-234.
- Hindmarsh, J.P., Russell, A.B., Chen, X.D., (2007). Fundamentals of the spray freezing of foods—microstructure of frozen droplets. *Journal of Food Engineering* 78(1), 136-150.
- Hoang, M.L., Verboven, P., Baelmans, M., Nicolaï, B.M., (2004). Sensitivity of temperature and weight loss in the bulk of chicory roots with respect to process and product parameters. *Journal of Food Engineering* 62(3), 233-243.
- Hui, Y.H., Cornillon, P., Legaretta, I.G., Lim, M.H., Murrell, K.D., Nip, W.-K., (2004). *Handbook of frozen foods*, New-York.
- Iggland, M., Mazzotti, M., (2012). Population Balance Modeling with Size-Dependent Solubility: Ostwald Ripening. *Crystal Growth & Design* 12(3), 1489-1500.
- Iglesias, H.A., Chirife, J., (1976). Prediction of the effect of temperature on water sorption isotherms of food material. *International Journal of Food Science & Technology* 11(2), 109-116.
- IIR, (2006). *Recommendations for the Processing and Handling of Frozen Foods* (4<sup>e</sup> ed).
- Kaale, L.D., Eikevik, T.M., (2013). A study of the ice crystal sizes of red muscle of pre-rigor Atlantic salmon (*Salmo salar*) fillets during superchilled storage. *Journal of Food Engineering* 119(3), 544-551.
- Kashchiev, D., van Rosmalen, G.M., (2003). Review: Nucleation in solutions revisited. *Crystal Research and Technology* 38(7-8), 555-574.
- Kiani, H., Sun, D.-W., (2011). Water crystallization and its importance to freezing of foods: A review. *Trends in Food Science & Technology* 22(8), 407-426.
- Kim, Y.H.B., Liesse, C., Kemp, R., Balan, P., (2015). Evaluation of combined effects of ageing period and freezing rate on quality attributes of beef loins. *Meat Science* 110, 40-45.
- Kobayashi, R., Kimizuka, N., Suzuki, T., Watanabe, M., Int Inst, R., (2014). Effect of supercooled freezing methods on ice structure observed by X-ray CT, *3rd IIR International Conference on Sustainability and the Cold Chain*. Int Inst Refrigeration, Paris, pp. 392-396.
- Kobayashi, R., Kimizuka, N., Watanabe, M., Suzuki, T., (2015). The effect of supercooling on ice structure in tuna meat observed by using X-ray computed tomography. *International Journal of Refrigeration-Revue Internationale Du Froid* 60, 270-277.
- Lambrinos, G., Aguirre-Puente, J., (2003). The weight loss of frozen meat. Experimentation and prediction by using tylose. *International Journal of Refrigeration* 26(2), 256-259.
- Leiter, A., Gaukel, V., (2016). Food Freezing: Crystal Structure and Size, *Reference Module in Food Science*. Elsevier.
- Marcellini, M., Noirjean, C., Dedovets, D., Maria, J., Deville, S., (2016). Time-Lapse, in Situ Imaging of Ice Crystal Growth Using Confocal Microscopy. *ACS Omega* 1(5), 1019-1026.
- Medebach, A., Pinzer, B.R., Dubois, C., Limbach, H.J., Schneebeli, M., Stampanoni, M. (2013). X-ray phase contrast tomography of ice cream: A time-lapse study In *Proceedings of of Food symposium*, Leuven, Belgium.
- Mendoza, F., Verboven, P., Mebatsion, H.K., Kerckhofs, G., Wevers, M., Nicolaï, B., (2007).



Three-dimensional pore space quantification of apple tissue using X-ray computed microtomography. *Planta* 226(3), 559-570.

Molina-Garcia, A.D., Otero, L., Martino, M.N., Zaritzky, N.E., Arabas, J., Szczepek, J., Sanz, P.D., (2004). Ice VI freezing of meat: supercooling and ultrastructural studies. *Meat Science* 66(3), 709-718.

Mousavi, R., Miri, T., Cox, P.W., Fryer, P.J., (2005). A novel technique for ice crystal visualization in frozen solids using X-ray micro-computed tomography. *Journal of Food Science* 70(7), E437-E442.

Mousavi, R., Miri, T., Cox, P.W., Fryer, P.J., (2007). Imaging food freezing using X-ray microtomography. *International Journal of Food Science and Technology* 42(6), 714-727.

Muela, E., Sanudo, C., Campo, M.M., Medel, I., Beltran, J.A., (2010). Effect of freezing method and frozen storage duration on instrumental quality of lamb throughout display. *Meat Science* 84(4), 662-669.

Mulot, V., Benkhelifa, H., Pathier, D., Ndoye, F.T., Flick, D., (2018). Measurement of food dehydration during freezing: Development of an experimental tool and application to tylose, *Refrigeration Science and Technology*, pp. 144-151.

Ngapo, T.M., Babare, I.H., Reynolds, J., Mawson, R.F., (1999a). Freezing and thawing rate effects on drip loss from samples of pork. *Meat Science* 53(3), 149-158.

Ngapo, T.M., Babare, I.H., Reynolds, J., Mawson, R.F., (1999b). Freezing rate and frozen storage effects on the ultrastructure of samples of pork. *Meat Science* 53(3), 159-168.

Ottestad, S., Enersen, G., Wold, J.P., (2011). Effect of Freezing Temperature on the Color of Frozen Salmon. *Journal of Food Science* 76(7), S423-S427.

Overcashier, D.E., Patapoff, T.W., Hsu, C.C., (1999). Lyophilization of protein formulations in vials: Investigation of the relationship between resistance to vapor flow during primary drying and small-scale product collapse. *Journal of Pharmaceutical Sciences* 88(7), 688-695.

Parniakov, O., (2017). Intensification de la congélation des aliments sous l'effet des champs électriques pulsés (Thèse), *Génie des Procédés Industriels et développement durable : Transformations intégrées de la matière renouvelable*. Université de Technologie de Compiègne.

Pelton, A.D., Etsell, T.H., (1972). Analytical solution of Fick's second law when the diffusion coefficient varies directly as concentration. *Acta Metallurgica* 20(11), 1269-1274.

Petzold, G., Aguilera, J.M., (2009). Ice Morphology: Fundamentals and Technological Applications in Foods. *Food Biophysics* 4(4), 378-396.

Pham, Q.T., (2006). Modelling heat and mass transfer in frozen foods: a review. *International Journal of Refrigeration* 29(6), 876-888.

Pham, Q.T., (2014). Freezing time formulas for foods with low moisture content, low freezing point and for cryogenic freezing. *Journal of Food Engineering* 127, 85-92.

Pham, Q.T., Willix, J., (1984). Model for food desiccation in frozen storage. *Journal of Food Science* 49, 1275-1281.

Pham, Q.T., Willix, J., (1990). Effect of biot-number and freezing rate on accuracy of some food freezing time prediction methods. *Journal of Food Science* 55(5), 1429-1434.

- Phimolsiripol, Y., Love, R.J., Cleland, D.J. (2014). Verification of a simple product weight loss model for refrigerated storage of foods. *Refrigeration Science and Technology*. 316-322.
- Pinzer, B.R., Medebach, A., Limbach, H.J., Dubois, C., Stampanoni, M., Schneebeli, M., (2012). 3D-characterization of three-phase systems using X-ray tomography: tracking the microstructural evolution in ice cream. *Soft Matter* 8(17), 4584-4594.
- Puel, F., Vessler, S., Mangini, D., (2005). Cristallisation aspects théoriques. *Techniques de l'ingénieur J2710*, 1-16.
- Rahman, S., (2009). *Food properties Handbook* (Second Edition ed).
- Rambhatla, S., Obert, J.P., Luthra, S., Bhugra, C., Pikal, M.J., (2005). Cake Shrinkage During Freeze Drying: A Combined Experimental and Theoretical Study. *Pharmaceutical Development and Technology* 10(1), 33-40.
- Ramirez, J.E.G., Leducq, D., Arellano, M., Alvarez, G., (2013). Model of a continuous crystallization process for a sorbet by the moments methodology. *Revista Internacional De Metodos Numericos Para Calculo Y Diseno En Ingenieria* 29(4), 215-224.
- Randolph, A.D., Larson, M.A., (1988). *Theory of Particulate Processes - Analysis and Techniques of Continuous Crystallization* (2nd Edition ed). Academic Press
- Rao, M.A., Rizvi, S.S.H., Datta, A.K., Ahmed, J., (2014). *Engineering properties of foods* (Fourth edition ed).
- Redmond, G.A., Butler, F., Gormley, T.R., (2002). The effect of freezing conditions on the quality of freeze-chilled reconstituted mashed potato. *Lebensmittel-Wissenschaft Und-Technologie-Food Science and Technology* 35(2), 201-204.
- Rouaud, O., Pham, Q.T. (2012). Heat and Mass Transfer Modelling During Freezing of Foodstuffs In *Proceedings of the COMSOL Conference*, Milan.
- Sadot, M., Curet, S., Rouaud, O., Le-Bail, A., Havet, M., (2017). Numerical modelling of an innovative microwave assisted freezing process. *International Journal of Refrigeration-Revue Internationale Du Froid* 80, 66-76.
- Sanz, P.D., de Elvira, C., Martino, M., Zaritzky, N., Otero, L., Carrasco, J.A., (1999). Freezing rate simulation as an aid to reducing crystallization damage in foods. *Meat Science* 52(3), 275-278.
- Sato, M., Kajiwara, K., Sano, N., (2016). Non-destructive Three-dimensional Observation of Structure of Ice Grains in Frozen Food by X-ray Computed Tomography Using Synchrotron Radiation. *Japan Journal of Food Engineering* 17(3), 83-88.
- Storey, R.M., Stainsby, G., (1970). The equilibrium water vapour pressure of frozen cod. *International Journal of Food Science & Technology* 5(2), 157-163.
- Tocci, A.M., Mascheroni, R.H., (1995a). Heat and mass transfer coefficients during the refrigeration, freezing and storage of meats, meat products and analogues. *Journal of Food Engineering* 26(2), 147-160.
- Tocci, A.M., Mascheroni, R.H., (1995b). Numerical-models for the simulation of the simultaneous heat and mass-transfer during food freezing and storage. *International Communications in Heat and Mass Transfer* 22(2), 251-260.
- Trujillo, F.J., Pham, Q.T., (2006). A computational fluid dynamic model of the heat and moisture transfer during beef chilling. *International Journal of Refrigeration* 29(6), 998-1009.

- Trujillo, F.J., Wiangkaew, C., Pham, Q.T., (2007). Drying modeling and water diffusivity in beef meat. *Journal of Food Engineering* 78(1), 74-85.
- Tu, J., Zhang, M., Xu, B.G., Liu, H.H., (2015). Effects of different freezing methods on the quality and microstructure of lotus (*Nelumbo nucifera*) root. *International Journal of Refrigeration- Revue Internationale Du Froid* 52, 59-65.
- Ullah, J., Takhar, P.S., Sablani, S.S., (2014). Effect of temperature fluctuations on ice-crystal growth in frozen potatoes during storage. *LWT - Food Science and Technology* 59(2, Part 1), 1186-1190.
- Vallet, J.L., Cornet, J., Chevalier, F., (1989). Evaluation comparée de poissons surgelés par voie cryogénique et par voie mécanique, in: *Liquide, I.p.A.* (Ed.).
- van Dalen, G., Don, A., Nootenboom, P., C G Blonk, J. (2009). Determination of bubbles in foods by X-ray microtomography and image analysis *In Proceedings of the Micro-CT user meeting SkyScan*, Ghent, Belgium.
- van Dalen, G., Koster, M., Nijssse, J., Boller, E., van Duynhoven, J., (2013). 3D imaging of freeze-dried vegetables using X-ray microtomography, *In Proceedings of the Micro-CT user meeting SkyScan*, Hasselt, Belgium.
- van der Sman, R.G.M., (2016). Phase field simulations of ice crystal growth in sugar solutions. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 95, 153-161.
- van der Sman, R.G.M., Boer, E., (2005). Predicting the initial freezing point and water activity of meat products from composition data. *Journal of Food Engineering* 66(4), 469-475.
- Vicent, V., Ndoye, F.-T., Verboven, P., Nicolai, B., Alvarez, G., (2018). Effect of dynamic storage temperatures on the microstructure of frozen carrot imaged using X-ray micro-CT. *Journal of Food Engineering*.
- Vicent, V., Ndoye, F.-T., Verboven, P., Nicolai, B., Alvarez, G., (2019). Effect of dynamic storage temperatures on the microstructure of frozen carrot imaged using X-ray micro-CT. *Journal of Food Engineering* 246, 232-241.
- Vicent, V., Verboven, P., Ndoye, F.-T., Alvarez, G., Nicolai, B., (2017). A new method developed to characterize the 3D microstructure of frozen apple using X-ray micro-CT. *Journal of Food Engineering* 212(Supplement C), 154-164.
- Voda, A., Homan, N., Witek, M., Duijster, A., van Dalen, G., van der Sman, R., Nijssse, J., van Vliet, L., Van As, H., van Duynhoven, J., (2012). The impact of freeze-drying on microstructure and rehydration properties of carrot. *Food Research International* 49(2), 687-693.
- Wang, N., Brennan, J.G., (1993). The influence of moisture-content and temperature on the specific-heat of potato measured by differential scanning calorimetry. *Journal of Food Engineering* 19(3), 303-310.
- Wei, H., Garside, J., (1997). Application of CFD Modelling to Precipitation Systems. *Chemical Engineering Research and Design* 75(2), 219-227.
- Xanthakis, E., Le-Bail, A., Ramaswamy, H., (2014). Development of an innovative microwave assisted food freezing process. *Innovative Food Science & Emerging Technologies* 26, 176-181.
- Zhao, Y., Takhar, P.S., (2017). Micro X-ray computed tomography and image analysis of frozen potatoes subjected to freeze-thaw cycles. *LWT - Food Science and Technology* 79, 278-286.



**Title :** Experimental characterization and multi-scale modelling of heat and water transfers during food freezing

**Keywords :** Food, Freezing, Dehydration, Microstructure, Crystallization.

**Abstract :** Freezing extends food shelf life by lowering the temperature and mainly thanks to water solidification which decreases water availability for micro-organism growth. Nevertheless, if the food is not packaged or if the packaging is not adherent to its surface, a water transfer occurs simultaneously with the heat transfer during freezing. This water transfer leads to product **dehydration** which means weight loss. Food dehydration during freezing has consequences on the product weight and so has an economic cost for industrials. **Water crystallization** is also an important parameter of the freezing process. Indeed, ice crystal characteristics may induce food structure changes and irreversible damages. These modifications can alter organoleptic properties and food quality after thawing.

Freezing operating conditions and some food characteristics have an influence on both dehydration and water crystallization.

The objective of this thesis is to study and to be able to estimate the water loss and crystal characteristics for non-porous food according to the freezing operating conditions in order to select the best freezing technology.

The work was focused on the multi-scale study of heat and mass (water) transfers during freezing, at the product surface and throughout the product : on a macroscopic point of view for dehydration and on a microscopic point of view for crystallization. Each study is built on an experimental and a modelling work.

For dehydration, an experimental device was developed to measure weight loss and product temperature kinetics during freezing (mechanical and cryogenic freezing conditions). Moreover, a predictive model (1D) was established for estimation of dehydration and freezing time according to the product and the freezing conditions. Dehydration was studied with a model material (methylcellulose gel-Tylose®) and with minced beef (5 % fat).

For crystallization, a model at crystal scale (2D) aims to simulate phenomena related to the water phase change (nucleation and crystal growth) according to the freezing operating conditions. It takes into account water crystallization in solution considering the diffusion of the solute in the cryo-concentrated solution, the release and dissipation of the latent heat of water solidification. Crystallization observations were done in frozen samples of minced beef by X-ray micro-tomography and by cryo-scanning electron microscopy. Some visualizations were also carried out on freeze-dried samples by scanning electron microscopy and optical microscopy (after mechanical or cryogenic freezing).

**Titre :** Caractérisation expérimentale et modélisation multi-échelles des transferts thermiques et d'eau lors de la congélation des produits alimentaires

**Mots-clés :** Produits alimentaires, Congélation, Déshydratation, Microstructure, Cristallisation.

**Résumé :** La congélation des produits alimentaires permet d'augmenter leur durée de conservation grâce à l'abaissement de la température mais surtout à la solidification de l'eau réduisant la disponibilité de l'eau nécessaire au développement des micro-organismes. Cependant, si les produits ne sont pas emballés ou si l'emballage n'est pas adhérent à leur surface pendant la congélation, un transfert d'eau a également lieu simultanément à la libération de chaleur. Il se traduit par la **déshydratation** des produits qui implique une perte de masse. Celle-ci a un impact direct sur la masse de produit congelé qui pourra être vendue et donc un coût économique pour les industriels. La **cristallisation** de l'eau est également un paramètre clé de la congélation. En effet, les caractéristiques des cristaux de glace formés pendant la congélation peuvent provoquer des modifications de structure des aliments et des dommages irréversibles. Ceux-ci se traduisent par la modification des propriétés organoleptiques et nutritionnelles des produits une fois décongelés et une baisse de leur qualité. Les conditions opératoires de congélation ainsi que certaines caractéristiques des produits ont une influence importante sur la déshydratation et la cristallisation. L'objectif de la thèse est d'étudier et savoir estimer la perte en eau et les caractéristiques des cristaux formés dans un aliment non poreux en fonction des conditions opératoires afin de choisir une technologie de congélation adaptée.

Le travail a été axé sur l'étude des transferts de chaleur et de matière (eau) à la surface et à l'intérieur du produit lors de la congélation à deux niveaux d'échelle : macroscopique pour la déshydratation et microscopique pour la cristallisation. Cette approche multi-échelles s'est appuyée à la fois sur l'expérimentation et sur la modélisation.

Pour ce qui est de la déshydratation, un dispositif expérimental a été conçu à l'échelle du produit pour mesurer la variation de la masse et de la température de l'aliment au cours de sa congélation (conditions mécaniques ou cryogéniques). Parallèlement, un modèle (1D) de prédiction de la déshydratation et de la durée de congélation en fonction du produit et des conditions opératoires de congélation a été développé. Cette étude a été réalisée pour un produit modèle, le gel de méthyl-cellulose (Tylose®) et de la viande hachée de bœuf (5 % MG).

Pour l'étude de la cristallisation, un modèle à l'échelle des cristaux (2D) vise à représenter les phénomènes liés au changement de phase de l'eau (apparition et croissance des cristaux) en fonction des conditions opératoires de congélation. Il simule la cristallisation de l'eau dans des solutions en prenant en compte la diffusion du soluté dans la solution cryo-concentrée ainsi que la libération de la chaleur latente de solidification de l'eau. Des observations de la cristallisation au sein d'échantillons de viande hachée de bœuf ont été faites par micro-tomographie à rayon X et cryo-microscopie électronique à balayage sur des échantillons congelés mais aussi par microscopie électronique à balayage et microscopie optique sur des échantillons lyophilisés (après congélation en conditions mécaniques ou cryogéniques).