



HAL
open science

Transferts et réactivité de l'huile au cours du procédé de friture

Maxime Touffet

► **To cite this version:**

Maxime Touffet. Transferts et réactivité de l'huile au cours du procédé de friture. Génie des procédés. Université Paris Saclay (COMUE), 2018. Français. NNT : 2018SACLA019 . tel-02463936

HAL Id: tel-02463936

<https://theses.hal.science/tel-02463936>

Submitted on 2 Feb 2020

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

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

Transferts et réactivité de l'huile au cours du procédé de friture

Thèse de doctorat de l'Université Paris-Saclay
préparée à AgroParisTech, Institut des sciences et industries du
vivant et de l'environnement

École doctorale n°581 agriculture, alimentation, biologie,
environnement et santé (ABIES)
Spécialité de doctorat: Génie des procédés

Thèse présentée et soutenue à Massy, le 29 Août 2018, par

Maxime Touffet

Composition du Jury :

Jack Legrand Professeur, Université de Nantes – UMR 6144	Président
Philippe Bohuon Professeur, Montpellier SupAgro – UMR 95	Rapporteur
Philippe Cayot Professeur, AgroSup Dijon –UMR A02.102	Rapporteur
Laurent Berthier Ingénieur de recherches, Lesieur	Examineur
Murielle Hayert, Maître de Conférences, AgroParisTech – UMR 1145	Examineur
Olivier Vitrac Chargé de recherches, INRA – UMR 1145	Co-directeur de thèse
Gilles Trystram Professeur, AgroParisTech – UMR 1145	Directeur de thèse

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé dans le cadre du projet d'investissement d'avenir FUI-AAP17 « Fry'In » (2014-2018) et je souhaite remercier tous les partenaires du projet que j'ai eu l'occasion de croiser durant ces trois ans, qu'ils soient étudiants, ingénieurs ou chercheurs. Je tiens ainsi plus spécialement à remercier Laurent Berthier, Mathilde Blondel, Jean Luc Perot, Olivier Vincent, Emmanuel Rougetet, Thu-Hoa Tran-Thi, Hieu Nguyen, Marie-Pierre Som, Frédéric Bernard, Hatem Allouche et Marine Boursier pour leur bienveillance au long de ces trois années.

La majorité du travail de thèse a été réalisée dans l'UMR 1145 INRA-AgroParisTech à Massy dans l'équipe I2MC. Je remercie l'ensemble des étudiants (Yan Zhu, Benjamin Prément, Faf, Dobby, Anne-Flore, Thibaut, Jeehyun, Anaëlle, Alexis, John Wayne, Dylan, Marine, Solène, Blandine, Marie, Benjamin), techniciens (Cédric, Magali et Flavien) et chercheurs (Claire Fargues, Wafa Guiga, Marie-Laure Lameloise, Violette Ducruet, Sandra Domenek, Luc Eveleigh et Anna Patsioura) pour l'accueil.

Un remerciement également aux membres de l'équipe de la Halle Nicolas Appert : Richard Lewandowski et Didier Bonis ainsi qu'au PDG de l'atelier Monsieur Robert SAWKA (pour son aide rapide et efficace et sa bonne humeur).

Je remercie tout particulièrement mes encadrants de thèse Olivier Vitrac et Gilles Trystram pour leur soutien et leurs conseils tout au long de la thèse malgré leurs emplois du temps respectifs chargés : j'ai eu le sentiment d'apprendre un peu plus chaque jour.

Un très grand merci à Mai Nguyen qui m'a supporté pendant trois années et beaucoup aidé (et notamment beaucoup lutté contre mes délires de programmation Matlab). Son soutien a été sans faille, particulièrement dans la préparation de la soutenance quand elle m'a écouté plus d'une dizaine de fois prononcer « Madame et Monsieur les membres du Jury..... ».

Enfin un grand merci à mes amis qui m'ont toujours soutenu et permis de me changer l'esprit dans les moments difficiles.

Nomenclature

Symboles

β	angle d'inclinaison (degré radian)	m_{oil}	masse d'huile (kg)
Ca	nombre capillaire	M_e	masse d'équilibre des gouttes d'huile (kg)
δ	épaisseur du film d'huile (m)	M_d	masse d'huile apportée par effet hydrodynamique (kg)
δ_0	épaisseur initiale du film d'huile (m)	M_r	masse critique de décrochage des gouttes d'huile (kg)
η	viscosité dynamique de l'huile ($Pa \cdot s$)	N_γ	indice de tension de surface
E_a	énergie d'activation ($J \cdot mol^{-1}$)	ν	viscosité cinématique de l'huile ($m^2 \cdot s^{-1}$)
F_S	teneur en huile base solide ($kg \cdot kg^{-1}$)	N_u	nombre de Nusselt
g	accélération de la pesanteur ($m \cdot s^{-2}$)	$p_{O_2}^\infty$	pression partielle en oxygène de l'atmosphère (Pa)
γ	tension de surface huile-air ($N \cdot m^{-1}$)	P_r	nombre de Prandtl
h_B	coefficient de transfert convectif sur la face inférieure d'une frite isolée horizontale ($W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$)	Q_{air}	débit d'air ($m^3 \cdot s^{-1}$)
h_i	coefficient de transfert convectif sur la face inférieure d'une frite isolée inclinée ($W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$)	Q_{N_2}	débit d'azote ($m^3 \cdot s^{-1}$)
h_r	coefficient de transfert convectif sur la face supérieure d'une frite isolée horizontale ($W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$)	q_m^v	débit massique de vapeur d'eau ($kg \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$)
h_r	coefficient de transfert convectif sur la face supérieure d'une frite isolée verticale ($W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$)	R_a	nombre de Rayleigh
k_1	vitesse de décomposition des hydroperoxydes d'acide oléique (s^{-1})	ρ_{oil}	masse volumique de l'huile ($kg \cdot m^{-3}$)
k_2	vitesse de décomposition des hydroperoxydes d'acide linoléique (s^{-1})	T	température ($^\circ C$)
k_{app}	conductivité apparente de la croûte ($W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$)	T_{sat}	température de saturation de l'eau ($^\circ C$)
k_{O_2}	coefficient de Henry de l'oxygène dans l'air ($J \cdot mol^{-1}$)	T_{steam}	température de la vapeur ($^\circ C$)
κ^{-1}	longueur capillaire (m)	v_e	vitesse de retrait du produit ($m \cdot s^{-1}$)
$m_{product}$	masse de pomme de terre frite (kg)	V_{bulk}	volume du bain d'huile (m^3)
		V_{hs}	volume de l'espace de tête (m^3)
		W_S	teneur en eau base solide ($kg \cdot kg^{-1}$)
		W_S^0	teneur en eau initiale base solide ($kg \cdot kg^{-1}$)
		W_S^{cr}	teneur en eau critique base solide ($kg \cdot kg^{-1}$)

Abréviations

<i>CD</i>	indice de diènes conjugués	<i>TA</i>	aldéhydes totaux
<i>FFA</i>	acidité libre	<i>PO</i>	huile palme
<i>FTIR</i>	infrarouge à transformée de Fourier	<i>RH</i>	humidité relative
<i>HOSO</i>	huile de tournesol oléique	<i>RO</i>	huile de colza
<i>L₁H</i>	hydrogène de site mono-allylique	<i>SA</i>	aldéhydes saturés
<i>L₂H</i>	hydrogène de site bi-allylique	<i>SO</i>	huile de tournesol
<i>LOOH</i>	hydroperoxyde	<i>TPC</i>	taux de composés polaires
<i>PA</i>	indice de para-anisidine	<i>TRIZ</i>	Teorija Reshenija Izobretateliskih Zadatch (théorie de résolution des problèmes inventifs)
<i>PI</i>	indice de peroxyde		

Sommaire

Sommaire.....	I
Liste des tableaux.....	VII
Liste des figures.....	XI
Liste des publications	XIX
Chapitre 1 Introduction générale	1
Chapitre 2 Bibliographie.....	7
2.1. <i>Introduction</i>	8
2.2. <i>La friture : du procédé traditionnel de cuisson à l'opération unitaire multifonctionnelle</i>	11
2.2.1. Une opération de friture en deux étapes possiblement répétées	12
2.2.1.1. Transferts couplés de chaleur et de matière	12
2.2.1.2. Effets sur la composition des produits intermédiaires et finaux	14
2.2.2. Mise en œuvre de l'opération de friture profonde.....	15
2.2.2.1. Transfert de chaleur huile/produit : un problème d'écoulement biphasique huile/vapeur	16
2.2.2.2. L'écoulement relatif huile-produit : la principale différence des procédés batch et continus ...	18
2.2.2.3. Analyse critique de l'étape de remise en température	20
2.3. <i>Description multi-échelle du déplacement de l'huile</i>	22
2.3.1. Des phénomènes communs	23
2.3.2. Les modèles d'imbibition forcée et spontanée dans les produits frits.....	25
2.3.3. L'égouttage un phénomène physique négligé	28
2.3.3.1. Analogies avec le procédé d'enduction par trempage	29
2.3.3.1.1. Écoulement du film liquide.....	30
2.3.3.1.2. Prise en compte des phénomènes de tension superficielle et de la texture du produit.....	34
2.3.3.1.3. Dynamique du détachement des gouttes	39
2.3.3.2. Conclusion sur l'égouttage.....	43
2.4. <i>La thermo-oxydation de l'huile en cours de friture</i>	44
2.4.1. Les mécanismes radicalaires d'oxydation des triacylglycérols.....	44
2.4.1.1. Les travaux clés et liens avec la problématique d'ingénierie	44

2.4.1.2. Le mécanisme général d'auto-oxydation de l'huile	47
2.4.2. Mécanisme réactionnel détaillé : hypothèses et limites	52
2.4.2.1. Décomposition des hydroperoxydes	52
2.4.2.2. Le réarrangement des radicaux alkyles et la typologie des hydroperoxydes	55
2.4.2.3. Les réactions de terminaison	57
2.4.2.4. Les mécanismes de β -scission des radicaux centrés sur l'oxygène	58
2.4.3. L'effet des couplages sur la vitesse d'oxydation	60
2.4.3.1. Le concept de longueur de chaîne et de vitesse maximale d'oxydation	60
2.4.3.2. Couplage avec la température	61
2.4.3.3. Couplage avec la cinétique de dissolution de l'oxygène	62
2.4.4. Méthodes d'évaluation de l'oxydation	64
2.5. Conclusion	66
Chapitre 3 Objectifs et démarche	69
3.1. Positionnement de la thèse	70
3.2. Objectif général de la thèse	71
3.3. Objectifs spécifiques de la thèse et approches retenues	72
Chapitre 4 Matériels et méthodes	75
4.1. Matériels	76
4.1.1. Pommes de terre frites	76
4.1.2. Huiles	77
4.1.3. Friteuses	78
4.1.3.1. Friteuses domestiques	78
4.1.3.1.1. Friteuse domestique à résistance chauffante sertie sous la cuve	78
4.1.3.1.2. Friteuse domestique à résistance chauffante immergée	79
4.1.3.2. Friteuses modifiées	79
4.1.3.2.1. Réacteur à bulles homogène	79
4.1.3.2.2. Réacteur à bulles à gradients d'oxygène et de température	79
4.1.3.2.3. Réacteur à espace de tête pour l'identification et la mesure des composés volatiles	80
4.2. Méthodes	82
4.2.1. Températures locales des bains de friture	82
4.2.1.1. Par thermocouples	82
4.2.1.2. Par imagerie infrarouge	82

4.2.2. Simulations 3D instationnaires des champs de température et de vitesses dans la friteuse durant la montée en température.....	82
4.2.2.1. Construction du modèle numérique.....	82
4.2.2.2. Validation du modèle.....	84
4.2.2.2.1. Manipulation des fichiers CAO.....	84
4.2.2.2.2. Maillage.....	84
4.2.2.2.3. Modèles de turbulence.....	86
4.2.2.2.4. Schéma numérique et discrétisation.....	86
4.2.3. Oxydation des huiles.....	86
4.2.3.1. Échantillons collectés à différents temps de friture dans le réacteur à bulles homogène pour calibrer et valider la méthode FTIR.....	87
4.2.3.2. Échantillons collectés à différentes positions dans une friteuse à zone froide pour mettre en évidence une ségrégation des réactions d'oxydation.....	87
4.2.4. Mesures de références des produits d'oxydation.....	88
4.2.4.1. Mesures dans le bain d'huile.....	88
4.2.4.2. Identification des composés volatiles.....	88
4.2.5. Acquisition et traitements des spectres infrarouges.....	89
4.2.5.1. Acquisition.....	89
4.2.5.2. Traitements numériques.....	89
4.2.6. Interprétation quantitative des spectres déconvolués.....	90
4.2.6.1. Spectres typiques d'une huile oxydée et identification des ROIs et pics associés.....	90
4.2.6.2. Décomposition des spectres.....	92
4.2.6.3. Interprétation quantitative du ROI $i=1$	94
4.2.6.3.1. Estimateur de la concentration en hydroperoxydes pour de fortes concentrations.....	95
4.2.6.3.2. Estimateurs des hydroperoxydes à faibles concentrations.....	96
4.2.6.3.3. Estimateur de la concentration en acides carboxyliques.....	96
4.2.6.4. Interprétation quantitative des ROI $i=2..4$	97
4.2.6.5. Coefficients de calibration.....	97
4.2.7. Détermination des constantes de réactions de décomposition des hydroperoxydes.....	97
4.2.7.1. Validation du modèle.....	99
4.2.8. Évaluation multi-échelle de la teneur en eau et en huile.....	100
4.2.8.1. Marquage temporel de l'huile en cours de friture.....	100
4.2.8.2. Quantification de la teneur en huile par spectroscopie UV-vis.....	102
4.2.8.2.1. Huile de surface.....	102
4.2.8.2.2. Teneur en eau.....	102
4.2.8.2.3. Huile interne.....	102

4.2.8.2.4. Décomposition d'un spectre issu d'un mélange de composés.....	102
4.2.8.3. Quantification de la teneur en huile par DSC.....	105
4.2.8.4. Imagerie quantitative des profils d'imprégnation à cœur par DSC et analyse d'image.....	107
4.2.8.4.1. Choix du système de couleurs	107
4.2.8.4.2. Segmentation colorimétrique des compartiments des frites.....	109
4.2.8.4.3. Imagerie quantitative	110
4.2.9. Expérience de trempage (wicking)	111
4.2.10. Imagerie infrarouge des propriétés mécaniques des parois	113
4.2.10.1. Préparation des échantillons équilibrés.....	113
4.2.10.2. Acquisition des images spectrales	113
4.2.10.3. Imagerie dynamique	114
4.2.10.4. Principe de la mesure.....	114
4.2.11. Écoulement et égouttage de l'huile	116
Chapitre 5 Résultats et discussion	117
5.1. <i>Choix de présentation des résultats dans une logique de reconception de l'opération de friture profonde</i>	118
5.1.1. Une présentation centrée sur l'huile.....	118
5.1.2. Les phénomènes réalisés par et via l'huile	119
5.1.3. Une séparation floue des étapes et des phénomènes	120
5.1.4. Les choix retenus.....	121
5.2. <i>Contributions méthodologiques pour l'étude locale des mécanismes mis en jeu durant l'opération de friture profonde</i>	123
5.2.1. Mesures locales des composés d'oxydation par déconvolution de spectre FTIR	123
5.2.1.1. Vue générale de la méthode	124
5.2.1.2. Cinétiques reconstruites pour les principaux indices biochimiques	132
5.2.2. Imagerie mécanique des parois cellulaires des pommes de terre frites	136
5.2.2.1. Effet de la pression de contact entre l'échantillon et prisme	137
5.2.2.2. Effet de la variation de température	138
5.2.2.3. Visualisation des gradients mécaniques consécutifs à un transfert d'eau capillaire	140
5.3. <i>Étude de l'oxydation dans les écoulements anisothermes dans le bain de friture.....</i>	143
5.3.1. Liminaire	143
5.3.2. Caractérisation thermique des écoulements	145
5.3.2.1. Comportement moyen au cours du temps de chauffage	145
5.3.2.2. Analyse des inhomogénéités spatiales	150
5.3.2.3. Échelles de temps de l'écoulement anisotherme	150

5.3.3. Structure détaillée de l'écoulement anisotherme	153
5.3.3.1. Validation de la mise en régime permanent lors d'une simulation 3D anisotherme	153
5.3.3.2. Structure interne de l'écoulement anisotherme en régime établi	156
5.3.3.3. Structure interne de l'écoulement pour d'autres désigns de cuve.....	161
5.3.3.4. Temps de séjours caractéristiques.....	162
5.3.4. Paramétrisation d'un modèle cinétique de décomposition des hydroperoxydes	164
5.3.4.1. Ordre et constantes de décomposition des hydroperoxydes issus d'acides gras purs.....	165
5.3.4.2. Modèle cinétique pour la décomposition des hydroperoxydes produits en cours de friture ..	169
5.3.4.3. Validation du modèle cinétique en conditions variables de température	172
5.3.4.4. Temps de demi-vie caractéristiques des hydroperoxydes.....	173
5.3.5. Décomposition des hydroperoxydes en conditions hétérogènes	175
5.3.5.1. Principes de simulation	175
5.3.5.2. Trajectoires des particules d'huile en régime quasi stationnaire	177
5.3.5.2.1. Effet de la région d'émission sur les trajectoires hors équilibre (temps courts)	179
5.3.5.2.2. Trajectoires au voisinage de l'équilibre thermodynamique	181
5.3.5.2.3. Temps de premier passage entre les compartiments au-dessus et au-dessous de la résistance.....	185
5.3.5.3. Simulation de la spéciation verticale des hydroperoxydes du fait de l'hétérogénéité du champ de température.....	187
5.3.5.4. Validation expérimentale de l'approche lagrangienne.....	189
5.3.6. Discussion de la possibilité d'accumuler des hydroperoxydes dans la zone stagnante	190
5.3.6.1. Evolution de la concentration en hydroperoxydes dans la zone stagnante lors d'une montée et un maintien en température	191
5.3.6.2. Evolution de la concentration en hydroperoxydes dans la zone stagnante lors de cycles consécutifs de production (3 jours)	192
<i>5.4. Écoulement forcé et libre en cours de friture et lors du retrait</i>	<i>195</i>
5.4.1. Les biais d'observation liés à l'écoulement anisotherme de l'huile à la surface du produit.....	195
5.4.2. Étude statique de la distribution de l'huile dans le produit	199
5.4.2.1. Observation qualitative de la distribution de l'huile bleue et rouge après refroidissement du produit frit.....	199
5.4.2.1.1. Etat de l'eau dans le produit en cours d'immersion.....	199
5.4.2.1.2. Imagerie de la distribution de l'huile rouge et bleue	201
5.4.2.1.3. Identification des défauts et des chemins de percolation aux grandes échelles	204
5.4.2.2. Quantification locale des teneurs et huiles totales et spécifiques	209
5.4.2.2.1. Distribution de l'huile totale entre les compartiments	210
5.4.2.2.2. Quantification des huiles selon leurs origines	214

5.4.3. Étude des écoulements de l'huile lors du retrait du produit : enduction, amincissement du film et goutte-à-goutte	216
5.4.3.1. Observations dynamiques typiques de l'extrémité du barreau lors du retrait.....	217
5.4.3.2. Modèle intégré d'égouttage consécutif à un écoulement libre d'huile	220
5.4.3.2.1. Équations constitutives et exemples de prédictions	220
5.4.3.2.2. Validation du modèle pour une géométrie	229
5.4.3.3. Analyse de la robustesse du modèle.....	232
5.4.3.4. Comparaison avec l'égouttage d'une « vraie » frite	234
5.4.4. Étude de l'écoulement au sein du produit en cours d'immersion	238
5.5. Discussions : vers plus de complexité.....	242
5.5.1. Liminaire	242
5.5.2. Effets des conditions du procédé sur l'apparition des composés secondaires d'oxydation	243
5.5.2.1. Discussion sur l'origine des composés volatils.....	243
5.5.2.2. Identification et quantification des composés volatils	245
5.5.2.2.1. Principes du piégeage et des mesures continues	245
5.5.2.2.2. Principaux composés volatils produits par β -scission (oxygénation modérée).....	246
5.5.2.2.3. Influence de l'oxygénation sur la nature de composés volatils.....	247
5.5.2.2.4. Cinétique de production et de désorption des composés volatils	249
5.5.2.3. Mécanismes réactionnels locaux (dans le bain) en présence de gradients de température et d'oxygène.....	251
5.5.2.4. Simulation des cinétiques d'oxydation globale dans un réacteur homogène	254
5.5.3. Compétition égouttage/imbibition au moment du retrait d'une pomme de terre frite	257
5.5.3.1. Couplage des mécanismes d'imbibition et d'égouttage	257
5.5.3.2. Comparaison du modèle avec les mesures.....	261
Chapitre 6 Conclusion et perspectives	267
6.1. Conclusions	268
6.2. Perspectives	271
Références bibliographiques	275

Liste des tableaux

Tableau 2.1: Variation de la composition des deux compartiments principaux d'une pomme de terre frite (cœur, croûte) durant les deux étapes successives de friture profonde (n.d. non déterminé)	14
Tableau 2.2 : Hauteur et accessibilité à l'huile des quatre premières couches cellulaires de la croûte d'une pomme de terre frite	15
Tableau 2.3 : Coefficient de transfert convectif pour différentes géométries de produit, orientation et débit de vapeur.	17
Tableau 2.4: Comparaison des friteuses continues et batch (professionnelle et domestiques).	19
Tableau 2.5: Méthodologies pour étudier les mécanismes d'imprégnation en huile.....	23
Tableau 2.6 : Illustration de déplacement biphasique liquide/gaz selon différentes configurations de capillaires	24
Tableau 2.7 : Épaisseur du film d'huile théorique à l'extrémité d'une pomme de terre frite (longueur de 80 mm) mise à égoutter de manière isotherme verticalement d'après l'Eq. (2.6) ($\beta=90^\circ$)	32
Tableau 2.8 : Longueurs capillaires de l'huile et épaisseur du film d'huile sur une frite de 8.5 mm d'épaisseur à différentes températures	36
Tableau 2.9 : Épaisseur du film d'huile charrié lors de la remontée d'une frite à différentes vitesses V depuis un bain d'huile à 180°C	37
Tableau 2.10 : Modèles disponibles pour décrire le film d'huile autour d'une frite durant la période post-friture : retrait du bain, égouttage, refroidissement	43
Tableau 2.11 : Listes de modèles couplés d'oxydation des molécules insaturées dans le domaine alimentaire et dans le domaine des polymères et résines.	46
Tableau 2.12 : Composition typique d'huile de friture (d'après Kamal-Eldin and Andersson (1997)) et réactivité relatives.....	48
Tableau 2.13 : Ordre de réaction de la décomposition thermique des hydroperoxydes selon la molécule, la température de décomposition et la concentration en hydroperoxydes	53
Tableau 2.14 : Produits de β -scission en fonction de la position de la fonction hydroperoxyde sur des acides oléique et linoléique (Schaich, 2013)	59
Tableau 2.15 : Méthodes disponibles pour évaluer l'oxydation des lipides.....	65
Tableau 3.1: Récapitulatif des questions méthodologiques et cognitives et des démarches retenues pour y répondre.....	73
Tableau 4.1 : Description des étapes décrites dans la Figure 4.1	77
Tableau 4.2: Teneur en huile et en eau des différents produits avant la friture de finition	77
Tableau 4.3: Compositions initiales des huiles SO et HOSO.....	78

Tableau 4.4 : Base de données spectrales et mesures de références.....	87
Tableau 4.5 : Configurations et paramètres deux techniques chromatographiques utilisés pour identifier les composés volatiles.	89
Tableau 4.6 : Principales bandes d'absorption identifiées dans les huiles oxydées (dans la littérature et dans cette étude) et leurs interprétations	93
Tableau 4.7 : Assignation des bandes d'absorption des fonctions hydroxyles associées en liaisons hydrogènes coopératives entre produits d'oxydation	94
Tableau 4.8 : Base de données de cinétiques de décomposition des hydroperoxydes	98
Tableau 4.9: Propriétés des colorants Sudan Red et Sudan Blue	101
Tableau 4.10 : Résumé des cinétiques et des conditions d'obtention	114
Tableau 4.11 : Géométries, temps d'immersion dans l'huile de tournesol à 140°C, vitesse de retrait (v_e) et durées d'égouttage	116
Tableau 5.1 : Récapitulatif des ROIs, fonctions chimiques évaluées, estimateurs, limites de détection, de quantification et erreur relative des estimateurs dans le cas de l'étude de l'oxydation accélérée de SO à 180°C (n.d. non déterminé)	131
Tableau 5.2 : Temps caractéristiques de mise en régime et de refroidissement de la friteuse de référence à zone froide	151
Tableau 5.3 : Temps caractéristiques de l'écoulement à l'état stationnaire pour la friteuse de référence à fond plat et zone froide et pour la friteuse à fond arrondi sans zone froide	163
Tableau 5.4 : Facteur pré-exponentiel et énergie d'activation	168
Tableau 5.5 : Composition en acides gras insaturés, proportions relatives en protons labiles pour les huiles SO et HOSO et concentrations estimées en LOOH ₁ et LOOH ₂ après oxydation dans le réacteur à bulles	171
Tableau 5.6 : Temps nécessaire pour décomposer 50, 90 et 99% des LOOH contenu dans SO et HOSO à 80°C (zone froide) et 160°C (bulk)	174
Tableau 5.7 : Résumé des trajectoires simulées (nombre, positions initiales et durée).....	178
Tableau 5.8 : Résumé des résultats obtenus et biais associés.....	198
Tableau 5.9 : Durée pour atteindre 0°C et 100°C selon la position dans le produit.....	200
Tableau 5.10 : Etat de l'eau à cœur en cours d'immersion selon l'état initial du produit (voir § 4.1.1 pour l'identification des échantillons).	201
Tableau 5.11 : Occurrence du phénomène d'imprégnation à cœur en cours de friture selon l'état initial du produit avant la friture de finition.	204
Tableau 5.12 : Fractions massiques des différents compartiments d'une frite.....	211

Tableau 5.13 : Résumé des transferts de matières mis en jeu lors du retrait d'un échantillon imperméable d'un bain d'huile chaude	217
Tableau 5.14 : Résumé du nombre de site de formation et décrochage de goutte, rayon d'accroche des gouttes, temps de formation des gouttes t_i et nombre de gouttes n_{drop} observé durant 40 s d'égouttage	220
Tableau 5.15 : Paramètres d'entrées du modèle dans le cas d'un cylindre d'aluminium de 8 cm de longueur et 0.55 cm de rayon	224
Tableau 5.16 : Comparaison des épaisseurs de film, du nombre de gouttes et des masses d'huiles égouttées prédits par le modèle et mesurés	230
Tableau 5.17 : Comparaison des schémas réactionnels pour modéliser les réactions d'oxydation.....	244
Tableau 5.18 : Résumé des résultats disponibles.	246
Tableau 5.19 : Résumé des principaux composés volatils détectés dans l'espace de tête et dans les gommés et interprétation de leurs origines et leurs mécanismes de formation	247
Tableau 5.20 : Paramètres du modèle (Eqs.(5.21)- (5.23))	250
Tableau 5.21 : Estimateurs d'oxydation après 300 minutes en conditions hétérogènes (top and bottom, voir Figure 4.2b) et homogène (bulk, voir Figure 4.2a).	253
Tableau 5.22 : Scénarios suivis pour étudier l'effet de conditions du procédé (température et oxygénation) sur la variation des principaux indices biochimiques associés à l'oxydation des lipides	255
Tableau 5.23 : Paramètres du modèle couplé d'imbibition/égouttage pour six scénarios.....	259
Tableau 6.1 : Possibilités de bifurcations pour contrôler l'imprégnation en huile.....	274
Tableau 6.2 : Possibilités de bifurcations pour contrôler les réactions d'oxydation	274

Liste des figures

Figure 2.1 : Exemple de mise en œuvre du procédé de traitement du bois. D’après Baillères et al. (1999).	9
Figure 2.2: Description schématique des étapes de friture profonde d’une frite de pomme de terre : du produit initial au produit final.	13
Figure 2.3 : Distribution de l’huile dans la croûte après la prise d’huile (a) et hauteur du film d’huile correspondant à la surface du produit juste avant la prise d’huile (b).	15
Figure 2.4: (a) Bullage d’une frite de pomme de terre en cours d’immersion (Costa et al., 1997) et (b) configurations possibles des produits frits en cours de friture et coefficients de transferts de chaleur convectifs associés :	16
Figure 2.5 : Évolution du coefficient de transfert de chaleur convectif proche d’un produit modèle (gel d’alginate) dans de l’huile à 180°C (a) et évolution de coefficient de transfert de chaleur convectif en fonction de la distance au produit et du débit massique de vapeur d’eau q_{mv} (Achir et al., 2009) (b).	17
Figure 2.6: Principe de mise en œuvre du procédé de friture (a) continue (Wu et al., 2013) et (b) batch (Achir et al., 2009).	18
Figure 2.7 : Température du bain d’huile après ajout d’un batch de frites dans le cas d’une friteuse professionnelle (a) et domestique (c) et variations de la teneur en eau (base solide) associées (b,d). ..	20
Figure 2.8 : Simulations multi-échelles pour décrire la distribution de l’huile de surface (i), de la croûte (ii), de la première couche cellulaire (iii), de la seconde couche cellulaire (iv) et de la troisième couche cellulaire (Vauvre et al., 2015).	25
Figure 2.9 : Déplacements bi-phasiques air-huile dans la croûte d’un produit frit.	26
Figure 2.10 : Comparaison des cinétiques de remplissage en absence (a) et en présence (b) de condensation de la vapeur.	27
Figure 2.11 : Écoulement d’huile entre deux cellules connectées par un défaut.	28
Figure 2.12 : Étapes principales de l’enduction par trempage dans le cas du procédé batch (Scriven, 1988).	29
Figure 2.13 : Profil d’épaisseur d’un film de liquide sur une paroi inclinée L à l’instant $t=0$ (a) et au cours de l’écoulement (b) (de Gennes et al., 2004).	30
Figure 2.14 : Influence de la rugosité sur le drainage d’un film sur un solide.	33
Figure 2.15 : Illustration du passage de la forme de goutte posée à la forme pancake quand le volume du liquide augmente (Chang et al., 2015).	35
Figure.2.16 : Représentation du film de liquide d’épaisseur δ_0 dragué par le solide lors de sa remontée du bain. La hauteur du ménisque formé est indiquée par L	36

Figure 2.17 : Épaisseur d'un film de liquide lors de la remonté verticale d'un solide rugueux : (a) vue générale et (b) détail des deux couches de liquide (Seiwert et al., 2011a).	38
Figure 2.18 : Formes simulées de gouttes pendantes pour différentes configurations (Soligno et al., 2014).	40
Figure 2.19 : Goutte pendante à l'équilibre depuis un capillaire.	41
Figure 2.20 : Détachement d'une goutte d'eau sur un tube de cuivre (Seo et al., 2016).	42
Figure 2.21 : Ségrégation des réactions d'oxydation et distribution du dioxygène et des hydroperoxydes dans une friteuse à zone froide.	47
Figure 2.22 : Présentation des protons labiles L_IH (allylique) et $L_{II}H$ –bi-allylique) dans le cas d'acides gras mono et bi-insaturés et énergie nécessaire à l'arrachement des protons labiles (Choe and Min, 2007)	47
Figure 2.23 : Mécanisme général d'oxydation.	50
Figure 2.24 : comparaison des cinétiques relatives de concentrations en LOOH selon trois scénarios de décomposition des LOOH.	55
Figure 2.25 : Isomères d'hydroperoxydes produits lors de l'oxydation d'acide oléique (Frankel et al., 1984)	56
Figure 2.26 : Isomères d'hydroperoxydes produits lors de l'oxydation d'acide linoléique (Frankel et al., 1982).	57
Figure 2.27 : β -scission d'un alkoxyde issu d'un hydroperoxyde d'acide gras mono-insaturé (Frankel, 1983).	58
Figure 2.28 : Effet de la température sur la concentration en (a) hydroperoxydes, (b) diènes conjugués et (c) aldéhydes insaturés quand le transfert d'oxygène n'est pas limitant (Patsioura et al., 2017).	62
Figure 2.29 : Influence de l'oxygénation sur la concentration en (a) hydroperoxydes, (b) diènes conjugués et (c) aldéhydes insaturés à 180°C.	63
Figure 2.30 : comparaison des vitesses expérimentales pour différents indices (PI :hydroperoxydes, CD : diènes conjugués, PA : para-anisidine) obtenues par Roman et al. (2013) et Patsioura et al. (2017) avec le modèle prédictif de Patsioura et al. (2017).	64
Figure 3.1 Cadre général de la thèse et du projet Fry'in	70
Figure 4.1 : Schématisation des étapes de production des échantillons de pommes de terre frites. Les échantillons X* ont été produits à l'échelle industrielle (sauf le réchauffage et la friture de restitution)	76
Figure 4.2 : Friteuses domestiques modifiées en réacteurs à bulles avec injection d'air depuis le fond (a: sans zone froide, volume d'huile de 3 L) ou depuis une position intermédiaire (b : avec zone froide sous la résistance chauffante, volume d'huile de 5.5 L).	80
Figure 4.3 : Réacteur fermé pour mesurer la production de volatile en conditions d'oxygénation limitante.	81

Figure 4.4 : Résultats du nombre de Nusselt pour différents maillages, pour une même géométrie de cuve et deux valeurs de P_r : $P_r=0.7$ (a) et $P_r=30$ (b).....	85
Figure 4.5: Spectres FTIR (mode ATR) d'huile de tournesol chauffée à 140°C pendant 0, 90 et 480 minutes dans les conditions décrites par Patsioura et al. (2017).	91
Figure 4.6 : Temps nécessaires pour atteindre la concentration maximale en hydroperoxyde dans un réacteur à bulles selon la température (a,c) et concentration maximale (b,d)	99
Figure 4.7 : Méthodes employées pour estimer les teneurs en huile et en eau et les possibles validations croisées possibles.	100
Figure 4.8 : Méthode de marquage temporel de l'huile de friture.....	101
Figure 4.9 : Thermogramme de l'huile pure et d'un échantillon de croûte de pomme de terre frite contenant de l'huile et de l'eau.....	106
Figure 4.10 : Validation de la méthode de mesure de la teneur en huile sur micro-échantillons par DSC	106
Figure 4.11 : Observations en réflexion de coupes transversales d'une frite non imprégnée par l'huile bleue (a) et imprégnée par l'huile bleue (e) et distributions des pixels dans les espaces colorimétriques RGB (b,f), Lab (c,g) et CMY (d,h).....	109
Figure 4.12 : Segmentation des régions imprégnées par l'huile rouge, bleue et non imprégnée par un partitionnement en k-moyenne.....	110
Figure 4.13 : Image de l'intensité de la composante Cyan sur une coupe longitudinale de frite après friture de finition selon une séquence « 0+1+4 » (a), calibration de la teneur en huile locale (mesure DSC) sur l'intensité locale du Cyan (b) et validation (c).	111
Figure 4.14 : Imagerie de la montée capillaire d'huile le long d'une frite immergée à moitié dans un bain d'huile marquée par le Sudan Blue (a), exemple d'image acquise (b) image reconstruite en intensité de Cyan (fausse couleur, c) et reconstruction de la cinétique de montée capillaire (d)	112
Figure 4.15 : Isobares de sorption du parenchyme de pommes de terre (paroi pecto-cellulosique). [1] (Patsioura et al., 2015).....	113
Figure 4.16 : Exemples d'images spectrales (entre 950 et 1850 cm^{-1}) obtenues lors d'une rampe de température (a), évolution du spectre d'absorption un point de l'image noté « x1 » (b), exemples d'images spectrales obtenues lors de la diffusion d'eau dans l'échantillon (c : isocontours, d : champ vectoriel) et variations du spectre d'absorption en trois points de l'image (e).....	115
Figure 5.1 : Représentation phénoménologique de l'opération de friture profonde.....	120
Figure 5.2 : Augmentation du taux de composés polaires (TPC) en cours oxydation selon des cycles standards ou accélérés.	124
Figure 5.3 : Spectres typiques de l'huile SO (a) oxydées en conditions de dissolution de l'oxygène non limitante (Patsioura et al., 2017) et coefficient directeur de chaque nombre d'onde.	125

Figure 5.4 : Spectres FTIR reconstruits (lignes continues) et déconvolués (lignes hachurées) dans le ROI 4 pour SO à 140°C (a), SO à 180°C (b), HOSO à 140°C (c) et HOSO à 180°C.	128
Figure 5.5 : Spectres FTIR reconstruits (lignes continues) et déconvolués (lignes hachurées) dans les ROI 2 (a), ROI 3 (b) et ROI 4 (c) pour SO à 140°C.....	129
Figure 5.6 : Cinétiques expérimentales (+ et ×) et reconstruites (□ et o) des diènes conjugués (a-c) et des insaturations isolées cis et trans (d-f) à 180°C (a, d), 160°C (b, e) et 140°C (c, f).	133
Figure 5.7 : Cinétiques expérimentales (+ et ×) et reconstruites (□ et o) des aldéhydes insaturés (a-c) et des aldéhydes saturés (d-f) à 180°C (a, d), 160°C (b, e) et 140°C (c, f).	134
Figure 5.8 : Cinétiques expérimentales (+ et ×) et reconstruites (□ et o) des hydroperoxydes (a-c) et des alcools (d-f) à 180°C (a, d), 160°C (b, e) et 140°C (c, f).	135
Figure 5.9 : Observation en transmission dans le visible de l'échantillon microtomé de pomme de terre (140 µm d'épaisseur).....	137
Figure 5.10 : Image spectrale 128x128 pixels (a) et évolution de la bande d'absorption du pic des pectines et de la cellulose (entre 1150 et 960 cm ⁻¹) en différents points de l'échantillon au cours de la montée en pression du contact échantillon/prisme de Germanium (b).....	138
Figure 5.11 : Evolution de la bande d'absorption entre 1150 et 960 cm ⁻¹ (pectine, cellulose) au cours de rampes de température croissantes (a,c) ou décroissantes (bd) pour des échantillons équilibrés à différentes humidités relatives.....	139
Figure 5.12 : Evolution de la Tg des parois pecto-cellulosiques de pommes de terre (estimées dans ce travail, cercles bleus) et de carottes (carrés rouges, (Georget et al., 2002)).	140
Figure 5.13 : Evolution de l'absorption de la bande pecto-cellulosique (a) et de la bande d'absorption de l'eau (b) pendant un transfert d'eau capillaire.....	141
Figure 5.14 : Cinétiques de températures dans les régions au-dessus ou sous les résistances chauffantes (respectivement identifiées T _{middle} et T _{bottom}).....	146
Figure 5.15 Écart entre la température de la zone au-dessus de la résistance électrique et la température de la zone sous la résistance électrique au cours du temps (la perturbation visible vers 230 minutes pour le cas 160°C correspond à la perturbation décrite dans la Figure 5.19)	147
Figure 5.16 : Structures thermiques classiques à la surface du bain d'huile et distribution des températures de surfaces au cours de la chauffe	148
Figure 5.17 : Observation (a,b) et interprétation (c) de l'écoulement dans la friteuse à résistance immergée. Le cercle rouge indique la position d'une même particule au cours du temps	149
Figure 5.18 : Dissipation de la fluctuation thermique au centre du bain lors de l'étape de chauffe....	150
Figure 5.19 : Cinétiques de chauffe simulées et mesurées dans l'axe central de la friteuse et de la surface du bain.	154
Figure 5.20 : Structure thermique moyenne (entre la surface et 3 mm de profondeur) et distribution de température associée en cours de chauffe.	155

Figure 5.21 : Temps de séjour, taux de décomposition des hydroperoxydes (huile de tournesol), iso-contours de température et champ de vitesse selon les trois plans principaux (P_1 , P_2 et P_3) du bain de friture de la friteuse de référence.....	157
Figure 5.22 : Distribution de la vitesse ascensionnelle et de la température dans le plan vertical ($Y=0$) pour différents z : $z = 44$ mm (a), $z = 10$ mm (b) et $z = -35$ mm (c).	158
Figure 5.23 : Profil du champ de vitesse (composante w) à la paroi de la friteuse ($x = -0.089$) pour différents z	159
Figure 5.24 : Profil vertical de la vitesse ascensionnelle moyenne et de la température moyenne.	160
Figure 5.25 : Profil horizontal de la vitesse ascensionnelle moyenne et de la température moyenne.	160
Figure 5.26 : Temps de séjour, taux de décomposition des hydroperoxydes iso-contours de température et champ de vitesse selon différents plans du bain de friture de la friteuse à fond circulaire.	162
Figure 5.27 : Linéarisation des cinétiques de décompositions des LOOH selon un ordre 1 (a-d) et un ordre 2 (e-h).	166
Figure 5.28 : Effets de la concentration initiale sur les constantes de réactions en cas de mécanisme mono (a) et bimoléculaire (b).	167
Figure 5.29 : Constantes de réaction pour la décomposition des hydroperoxydes issus d'acides gras mono-insaturés (k_1) et acides gras bi-insaturés (k_2).	168
Figure 5.30 : Cinétique de décomposition à 140°C, 160°C et 180°C des hydroperoxydes totaux issus de SO (a) et HOSO (b) et estimation de $[LOOH]_1$ et $[LOOH]_2$	171
Figure 5.31 : Température (a) et concentration en hydroperoxydes (b) dans de l'huile de tournesol dans le réacteur à bulles lors de la phase de production (140°C, bullage d'air 17 L·min ⁻¹) et la phase de décomposition à différentes températures (bullage d'azote 5 L·min ⁻¹)	173
Figure 5.32 : Temps de demi-vie des hydroperoxydes en fonction de la température pour des huiles riches en acides gras poly-insaturés et mono-insaturés	174
Figure 5.33 : Simulations de trajectoires de 60 secondes selon trois plans de départ : surface (a), centre (b) et zone froide (c).	180
Figure 5.34 : Distributions des positions de particules d'huile au cours du temps selon le point de départ en surface (a,b), au milieu de la friteuse (c,d) ou depuis la zone froide (e,f).	181
Figure 5.35 : Trajectoires représentatives sous et au-dessus de la résistance électrique (a).	183
Figure 5.36 : Trajectoire de la particule, dans le compartiment supérieur, décrite sur la Figure 5.35a dans les plans XZ (a), YZ (b) et XY (c).	185
Figure 5.37 : Trajectoires et distributions de particule s'échangeant depuis le dessous du bain vers le dessus (a,b) et vice versa (c,d).	187

Figure 5.38 : Distribution des temps de résidence (a) et du taux résiduel correspond en LOOH (b) aux différentes températures pour les deux trajectoires décrites dans la Figure 5.35a, distribution de la température selon Z (c) et de la concentration résiduelle en LOOH (d).	188
Figure 5.39 : Comparaison des cinétiques de concentration en hydroperoxydes mesurées au-dessus et sous la résistance électrique avec les cinétiques le long des trajectoires simulées depuis l'ensemble du bain.	189
Figure 5.40 : Evolution de (a) la température au-dessus et sous la résistance lors d'une montée et d'un maintien en température, (b) la concentration en hydroperoxyde dans le cas du scénario ii et (d) du scénario i.	192
Figure 5.41 : Evolution de (a) la température au-dessus et sous la résistance lors d'un cycle complet de friture, (b) la concentration en hydroperoxyde dans le cas du scénario iii et (c) du scénario iv.	193
Figure 5.42 : Evolution de l'épaisseur du film d'huile au cours du refroidissement pour trois structures cellulaires A_1 ($d=0$), A_2 ($d=0.15$), et A_3 ($d=0.45$).	197
Figure 5.43 : Cinétiques de températures à différentes positions d'une frite préfrite congelée en cours de friture à 180°C pendant 200 secondes (a) et détail sur la température à cœur pendant la première minute de friture (b).	200
Figure 5.44 : Masques des huiles bleues et rouges après la friture de finition, égouttage vertical et lavage dans l'éther de pétrole pour les échantillons $A...G^*$ (entre deux et six répétitions présentées).	202
Figure 5.45 : Observation en réflexion (vraies couleurs) d'une frite préfrite congelée (E^*) avant friture de finition (a) et détail de l'encart (b).	205
Figure 5.46 : Observation en réflexion (vraies couleurs) de coupes transversales dans trois échantillons E^* (a,b et c) (friture de finition sans colorant).	206
Figure 5.47 : Détail de la localisation de l'huile au sein d'un échantillon E^* (marquage : $t_1 = 0$ min, $t_2 = 1$ min et $t_3 = 4$ min).	207
Figure 5.48 : Observations des chemins de percolations à cœur de l'échantillon E^*-1 par réflexion (a-d) images reconstruites de la distribution de l'huile bleue selon sa concentration en base solide (e-h)..	208
Figure 5.49 : Résultats et bilan de matières réalisées dans cette étude.	210
Figure 5.50 : Teneur en huile (a) et en eau (b) des compartiments d'une frite préfrite congelée après 5 minutes de friture à 180°C (sans lavage à l'éther de pétrole).	211
Figure 5.51 : Bilan de matière complet (solide, eau huile) par compartiment exprimé en base solide	212
Figure 5.52 : Diagramme de Pareto de la distribution de la teneur en huile dans les compartiments de croûte (coins, arêtes et faces principales).	213
Figure 5.53 : Comparaison des mesures locales homogénéisées avec les mesures de référence macroscopique pour la teneur en huile (a) et en eau (b).	214
Figure 5.54 : Origine de l'huile pour une frite préfrite congelée après cinq minutes de friture de finition (code échantillon E^*).	215

Figure 5.55 : Observation de l'extrémité d'un barreau de 11 mm de diamètre lors du retrait du bain de friture (fréquence d'acquisition des images : 90 Hz).	218
Figure 5.56 : Observation de la formation et du décrochement de la première goutte observable depuis un barreau cylindrique de 11 mm de diamètre.	219
Figure 5.57 : Observation de la formation et du décrochement de la première goutte observable depuis un barreau cylindrique de 7 mm de diamètre.	219
Figure 5.58 : Observations des transferts de matières lors du retrait, de l'écoulement et de l'égouttage et leurs modélisations	223
Figure 5.59 : Prédiction des températures de surface de l'échantillon et de l'huile au cours de son écoulement	225
Figure 5.60 : Variations (a) de l'épaisseur du film le long de l'échantillon, (b) à l'extrémité de l'échantillon, (c) du débit massique d'huile.	226
Figure 5.61 : Composante d'équilibre (a) et dynamique (b) de la masse de décrochage (c) d'une goutte en fonction du temps de formation à quatre températures.....	227
Figure 5.62 : Evolution du ratio $\frac{M_d^{(t)}}{M_r^{(t)}}$ en fonction du temps de formation d'une goutte à 140°C	228
Figure 5.63 : Prédiction des cinétiques de remplissage et de décrochage des gouttes depuis le début du retrait du produit du bain d'huile.....	229
Figure 5.64 : Cinétique de température de l'huile et de surface durant l'égouttage.....	230
Figure 5.65 : Comparaison des débits d'huile Q_g prédits par le modèle et mesurés.....	231
Figure 5.66 : Comparaison des cinétiques de formations et de décrochage des gouttes prédites et mesurées.	231
Figure 5.67 : Cinétique de refroidissement de la surface de cylindres d'aluminium de 7 (bleue), 11.5 (vert) et 15.5 (rouge) mm de diamètre initialement équilibrés thermiquement dans de l'huile à 140°C (a) et détail des 100 premières secondes de refroidissement (b).....	232
Figure 5.68 : Comparaison des temps de formations des gouttes (a-f) et des cinétiques d'égouttage simulées (-) et mesurées (o) pour des barreaux de différentes épaisseurs E (ou rayon R) et différentes longueurs (4 cm : bleu, 8 cm : vert, 16 cm : rouge).....	233
Figure 5.69 : Evolution de $\frac{Q_g}{P \cdot L^{3/2}}$ au cours de l'égouttage pour l'ensemble des échantillons.	234
Figure 5.70 : Observations des temps de formation et de décrochage des trois premières gouttes d'une pomme de terre frite.	236
Figure 5.71 : Comparaison des cinétiques d'égouttage prédites avec la mesure du poids de gouttes pour des frites isolées (frite de 7 cm de longueur immergée à 140°C pendant cinq minutes).....	237

Figure 5.72 : Profils d'imprégnation en surface, à cœur et interprétation (a) et cinétique du front d'imbibition à la surface du produit et à cœur selon une échelle log-log (b) et linéaire (c) à différentes températures.	239
Figure 5.73 : Observation par réflexion de la montée capillaire de l'huile en surface lors du trempage dans l'huile marquée (Sudan Blue) à 180°C.	240
Figure 5.74 : Chromatogramme de l'échantillon gazeux prélevé en sortie du réacteur à bulles.....	248
Figure 5.75 : Modélisation des transferts de gaz entre l'huile et l'espace de tête	249
Figure 5.76 : Cinétiques de concentration des VOC dans l'espace de tête (symboles : mesurées par PID ; lignes continues : prédits par l'Eq. (5.23)).....	251
Figure 5.77 : Effet de l'oxygénation locale sur les spectres FTIR d'une huile de tournesol chauffée à 140°C (dans la région supérieure) pendant 300 minutes : ROI 1 (a), ROI 2 (b), ROI 3 (c) et ROI 4 (d).	252
Figure 5.78 : Reconstruction des voies de décomposition et des espèces produites à partir de C18 :1 et de C18 :2 dans les deux régions de la friteuse à gradients.	254
Figure 5.79 : Cinétiques de PI, CD et PA selon les scénarios R (lignes continues), A (lignes hachurées) et B (lignes pointillées).....	256
Figure 5.80 : Sophistication du modèle d'écoulement et d'égouttage par ajout d'un flux à la paroi (a) et détail dans la croûte poreuse (b).	258
Figure 5.81 : Cinétiques modélisées de formations des gouttes à 80°C (a), 120°C (b) et 170°C (c) dans le cas d'échantillons imperméables ou présentant un croûte poreuse	260
Figure 5.82 : Cinétique estimée de teneur en huile (base solide) au cours de l'égouttage à différentes températures pour des échantillons imperméables (lignes continues) et pour des échantillons de pomme de terre (lignes hachurées).....	261
Figure 5.83 : Cinétiques de masses égouttées cumulées prédites pour des échantillons imperméables ou pour des frites et mesurées sur des frites	262
Figure 5.84 : Cinétique prédite de teneur en huile (base solide) au cours de l'égouttage. Les symboles discrets représentent les valeurs mesurées dans le § 5.4.2.2 (après 60 secondes d'égouttage d'une frite).	263

Liste des publications

[1] Touffet, M., Patsioura, A., Ziaifar, A.M., Eveleigh, L., Vitrac, O. 2018. Online reconstruction of oil oxidation kinetics and reaction schemes during deep-frying by deconvolution of ATR-FTIR spectra. *Journal of Food Engineering*, 224, 1-16.

[2] Touffet, M., Trystram, G., Vitrac, O. Oil uptake mechanisms during the immersion frying of parfried frozen French fries. *In preparation*.

[3] Allouche, M.H., Touffet, M., Ariane, M., Vitrac, O. Modeling of coupled hydroperoxide decomposition and transport in anisothermal oil flow in a deep-fryer. Part one : Simulation of 3D temperature and velocity fields. *In preparation*.

[4] Allouche, M.H., Touffet, M., Ariane, M., Vitrac, O. Modeling of coupled hydroperoxide decomposition and transport in anisothermal oil flow in a deep-fryer. Part two : hydroperoxide decomposition along oil particules trajectories. *In preparation*.

[5] Touffet, M., Vitrac, O. Characterization and modeling of oil drainage and dripping from French fries during the post-immersion frying step. *In preparation*.

Chapitre 1 Introduction générale

La friture profonde est une pratique culinaire multimillénaire dont les traces d'utilisation ont été retrouvées chez un grand nombre de peuples : européens, égyptiens et chinois (Morton, 1998; Gertz, 2000). Elle est évoquée sur les toiles des peintres Diego Velasquez, « La Vieille faisant frire des œufs » en 1618 et Alexandre Morozov, « La Cuisson en plein air » (1900) ou encore dans le roman « Le Ventre de Paris » d'Émile Zola (1873). Autrefois pratique culinaire strictement domestique, elle a été industrialisée au début du vingtième siècle (Gupta, 2004) et les produits frits sont des aliments incontournables de la restauration hors foyer et notamment de la restauration rapide dans le monde. L'opération de friture profonde consiste à immerger un produit riche en eau (pommes de terre, légumes, fruits, viandes, poissons et fromages) dans une huile alimentaire végétale ou animale portée à une température très supérieure à la température d'ébullition de l'eau pure. Il s'agit d'un procédé de cuisson, séchage et formulation des aliments (Sahin and Sumnu, 2009). Elle est parfois qualifiée de multifonctionnelle (Varela et al., 1988) parce que toutes les transformations (transferts de chaleur, séchage par vaporisation interne, imprégnation en huile, gélatinisation de l'amidon, coagulation des protéines, texturation du produit...) sont réalisées lors d'une étape ou deux étapes. L'huile joue le rôle de fluide caloporteur entre l'élément chauffant et le produit ; elle est aussi le milieu extracteur de vapeur et elle est enfin un ingrédient puisqu'elle est incorporée au produit. Alors que les huiles végétales sont une source d'acides gras essentiels (acides linoléique ω -6 et linoléique ω -3) ou de vitamine E (Combe and Rossignol-Castera, 2010), les produits frits souffrent dans les pays occidentaux d'une image dégradée. Ils sont en effets associés à l'obésité et aux maladies cardiovasculaires (Sichieri, 2002; Guallar-Castillon et al., 2007; Shi et al., 2008) et neurodégénératives (Zarkovic, 2003) du fait de leur surconsommation et de la dégradation des huiles. Une importante imprégnation en huile et l'oxydation des huiles de friture en sont les deux principaux responsables. Une loi a récemment été votée par la Commission européenne pour abaisser la température maximale des bains de friture à 175°C pour limiter la production d'acrylamide (European Commission, 2017). Plus récemment, l'OMS a publié son plan « REPLACE trans fat » pour éliminer les acides gras trans des aliments produits industriellement (WHO, 2018).

La compréhension des différentes transformations a motivé de nombreux travaux académiques depuis le début des années 90 de type génie des procédés concernant les transferts de chaleur couplés en cours de friture (Moreira et al., 1995; Farkas et al., 1996; Vitrac et al., 2002; Datta, 2007b, a).

La compréhension des mécanismes d'imprégnation en huile est un peu plus récente. Si la mise en évidence d'une imprégnation essentiellement lors du retrait du bain date de la fin des années 90 (Ufheil and Escher, 1996; Moreira et al., 1997), l'identification des forces motrices date du début des années 2000 (Vitrac et al., 2000; Bouchon and Pyle, 2005b, a). La pression capillaire et la condensation de la vapeur sont les deux forces identifiées permettant l'imprégnation en huile. Des observations plus

récentes à l'échelle microscopique ont mis en évidence une prise d'huile dans les trois premières couches cellulaires (Achir et al., 2010). Peu de nouvelles observations sont venues compléter les mécanismes précédemment décrits. Néanmoins, le rôle de l'écoulement biphasique air/huile dans l'imprégnation en huile a été mis en évidence : en réduisant les sections de passages, des bulles d'air peuvent ralentir drastiquement l'imprégnation (Vauvre et al., 2015).

L'oxydation de l'huile fait l'objet d'une littérature plus abondante (voir la revue de Choe and Min (2007)). Les mécanismes et les produits d'oxydation sont relativement bien identifiés (Tobolsky et al., 1950; Frankel, 1983, 1984). En revanche ces études ont été réalisées en milieux homogènes, sans tenir compte des couplages éventuels avec la cinétique de dissolution de l'oxygène ou des transferts de chaleur et de matières des milieux réels. Les réactions d'oxydations ont donc résisté jusqu'à récemment à toute représentation mécanistique en conditions de friture. En utilisant un réacteur à bulles, Patsioura et al. (2017) ont montré que les résultats de la littérature ne permettaient pas de discriminer les schémas réactionnels car ils sous-estimaient considérablement les cinétiques d'oxydation réelles, soit parce que le couplage avec le transport d'oxygène n'était pas pris en compte, soit parce que les températures étudiées étaient trop faibles. Enfin, aucune étude ne vise à une compréhension du couplage de l'oxydation avec le transport anisotherme d'huile dans une friteuse dû au transfert de chaleur convectif entre l'élément chauffant et l'huile.

L'industrie bénéficie des connaissances actuelles concernant la prise d'huile et l'oxydation pour maîtriser les teneurs en matières grasses des produits et contrôler la qualité des huiles (température moyenne maximale de 175°C et limite des taux de composés polaires de 25%). Certains produits secs comme les chips et les tortillas sont prêts à la consommation après distribution chez les consommateurs. D'autres produits plus humides comme les pommes de terre frites, les poissons panés, les nuggets de poulets ou les fromages panés sont pré-frits à l'échelle industrielle avant d'être distribués sous forme de produits congelés ou réfrigérés. Une friture de « finition » est nécessaire avant consommation et celle-ci est réalisée en mode batch. La friture batch domestique ou en restauration hors foyer (RHF) ne bénéficie pas des mêmes optimisations que la friture industrielle continue.

La thèse s'inscrit dans le cadre du projet d'investissement FUI Fry'In (AAP17, « Fry'in : des aliments frits moins riches en matières grasses ») en partenariat avec Lesieur, SEB, Adventys, Ethera, le laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne (UMR 6303 CNRS-Université de Bourgogne Franche-Comté) et l'Institut National de la Recherche Agronomique (UMR 1145 INRA-AgroParisTech). Le projet vise à reconcevoir l'opération de friture profonde en batch pour des modèles allant de quelques litres (utilisation domestique) à plus d'une dizaine de litres (utilisation en restauration

collective). Il s'agit notamment de combler le retard entre les performances du procédé continu industriel et le procédé discontinu. Toutes les parties d'une friteuse traditionnelle (élément chauffant, géométrie de la cuve et du panier) ainsi que des éléments nouveaux (inducteurs, espace de tête, couvercle) et de nouvelles étapes du procédé (étapes de préfriture et de post-friture contrôlées) font l'objet d'une optimisation raisonnée au regard de la dernière compréhension de l'opération de friture. L'huile est également vue comme un élément d'innovation : la dissociation des phénomènes d'imprégnation et d'égouttage par le procédé doit permettre le développement de nouvelles formulations d'huiles optimisées pour l'égouttage. Seul le produit de friture ne fait pas l'objet d'une optimisation aboutie : le projet se focalise sur la frite préfrite congelée. Le but du projet est d'explorer les pistes d'innovations permettant de limiter la prise d'huile des produits, ralentir la dégradation de l'huile par oxydation, limiter la production de composés volatiles malodorants, optimiser les transferts de chaleur entre l'huile et le produit.

La thèse appuie ce projet d'innovation sur les aspects méthodologiques et cognitifs associés à l'huile afin de comprendre et décrire i) l'influence de l'hétérogénéité des transferts de chaleur et matière convectifs sur les réactions d'oxydation dans un bain de friture, ii) la prise d'huile en cours de friture et iii) les mécanismes couplés d'imbibition et d'égouttage des produits en post-friture. La compréhension des phénomènes physiques et physico-chimiques sous-jacents va permettre la mise en évidence de leviers pour les contrôler via la conduite du procédé, la géométrie des friteuses et la composition des huiles.

Le manuscrit de thèse est organisé de la manière suivante : le chapitre 2, « Bibliographie » passe en revue les différents phénomènes physiques et physico-chimiques se produisant durant les différentes étapes du procédé de friture par immersion. Une attention toute particulière est ensuite apportée à la description multi-échelle de l'imbibition en huile dans l'huile. La description des phénomènes d'écoulement autour du produit et d'égouttage est apportée depuis la littérature du procédé d'enduction par trempage. Le chapitre termine sur la description des produits et des mécanismes de thermo-oxydation de l'huile en conditions de friture et les couplages existants. Les objectifs de la thèse et les démarches associées sont détaillés dans le chapitre 3 « Objectifs et démarches ». Le matériel d'étude ainsi que les méthodes utilisées sont présentés dans le chapitre 4 « Matériels et Méthodes ». Le chapitre 5 « Résultats et Discussions » rapporte les résultats et les discute en quatre temps : i) des contributions méthodologiques abouties sur la mesure locale des composés d'oxydation par FTIR en mode ATR dans le bain de friture (voir également Touffet et al. (2018)) et plus prospectifs concernant l'imagerie locale des propriétés mécaniques des parois pecto-cellulosiques de pomme de terre, ii) l'étude de l'oxydation dans l'écoulement anisotherme d'un bain de friture, iii) les transferts forcé et libre de l'huile en cours de friture et lors du retrait et iv) une complexification des modèles et observations pour décrire les

phénomènes dans les conditions technologiques. Le dernier chapitre « Conclusion et perspectives » résume les principales contributions et propose les perspectives technologiques et scientifiques de cette thèse.

Chapitre 2 Bibliographie

2.1. Introduction

La friture profonde peut être envisagée comme une méthode culinaire, une opération unitaire, un équipement domestique ou industriel. Le projet Fry'In n'a privilégié aucune des descriptions précédentes et recherche, au contraire, les possibilités de mise en œuvre différentes qui peuvent conduire à des innovations sur les dispositifs, les produits et la formulation des huiles de friture. La recherche d'idées nouvelles est un processus cognitif complexe, qui peut être regardé de bien des façons différentes. Il n'existe pas aujourd'hui de méthode standardisée :

- méthode d'essai-erreur (ex. screening de toutes les propriétés de l'huile pour réduire l'imprégnation en matière grasse ou son oxydabilité) ;
- échanges d'expériences et d'expertises par brainstorming (ex. associer un équipementier et un chercheur) ;
- méthode TRIZ par analogie (quelles sont les opérations qui réalisent les mêmes transformations que la friture profonde) ;
- recherche systématique d'une intensification des transferts et de minimisation des pertes matières et énergétiques (moins d'huile, apport de chaleur plus intense, moins d'effluents gazeux).

Même si les travaux de thèse ont participé à alimenter chacune des voies précitées, ils ont suivi un autre chemin : la recherche systématique d'un défaut de connaissance qui pourrait laisser penser qu'une partie de l'opération de friture pourrait être réalisée ou conduite différemment. Il ne s'agit pas d'une règle générale ou généralisable à tout problème équivalent à celui traité dans cette thèse ; mais il s'agit d'une expérience gagnée au cours des vingt dernières années. La curiosité d'Ufheil (Ufheil and Escher, 1996) a permis de mettre en évidence que l'imprégnation en huile avait lieu lors de la sortie du produit du bain et non lors de l'étape d'immersion, comme généralement accepté par la communauté. L'idée était en son temps révolutionnaire. Elle a motivé de nombreux corollaires : i) pourquoi l'huile ne rentre-t-elle pas en cours de friture ? ii) quelle est la force motrice responsable de sa pénétration dans le produit au cours du refroidissement : la pression capillaire ? La condensation de la vapeur surchauffée ? L'idée d'Ufheil a permis de développer le traitement oléothermique de bois ronds (Baillères et al., 1999), où un effet inverse à celui utilisé en friture profonde est mis à profit : permettre une très forte imprégnation de l'huile et des substances de préservation par une condensation brutale de la vapeur. Les liens avec les travaux d'Ufheil sont évidents : si l'imprégnation en huile se passe après l'étape d'immersion, elle peut être optimisée par l'ajout d'une seconde étape de remise en température et d'une étape de transition pour laquelle toute condensation est prévenue par un maintien du matériau bois dans le domaine hygroscopique. Une réalisation possible issue du brevet original est présentée sur la Figure 2.1.

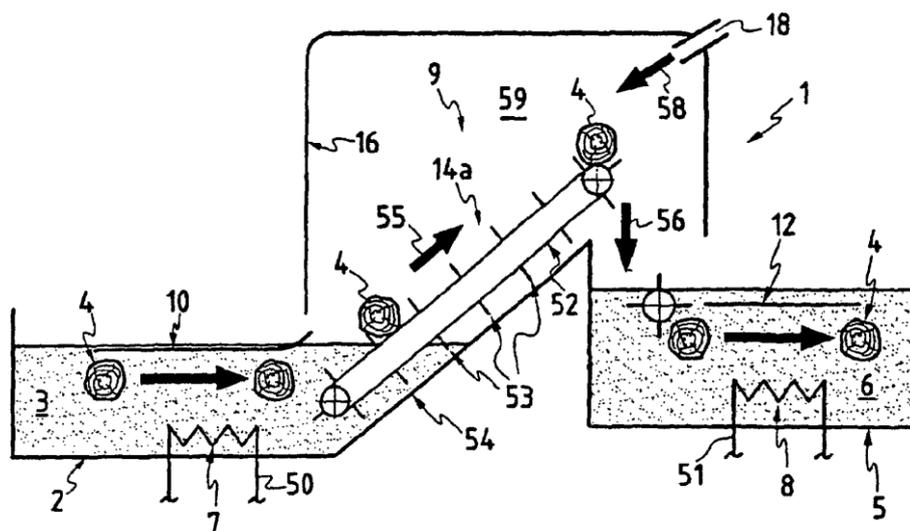


Figure 2.1 : Exemple de mise en œuvre du procédé de traitement du bois. D'après Baillères et al. (1999).

Fort d'une expérience passée, où l'innovation émerge d'une meilleure compréhension de l'opération et surtout des phénomènes physiques couplés se produisant à toutes les étapes de transformation du produit frit, la thèse a privilégié l'étude de territoires inconnus ou peu visités. On entend ici par territoire une échelle de temps ou d'espace, un phénomène, une étape... qui ne serait pas ou peu décrite dans la littérature scientifique. L'exercice est aujourd'hui compliqué par le grand nombre d'articles scientifiques associés à l'opération de friture. À l'époque d'Ufheil, 212 articles répondaient au critère « deep frying » dans la base de Web of Science (ISI Thomson Reuters, 2018c). Aujourd'hui, le nombre d'articles équivalents est de 1549 (ISI Thomson Reuters, 2018d). Mais au-delà du nombre, n'est-il pas possible de procéder par analogie avec d'autres domaines technologiques ou processus physico-chimiques connexes ou pas, pour lesquels la compréhension (observations, lois d'échelle, modèles, simulations) existerait déjà ? Dans ce cas, le champ de la littérature s'élargit encore plus, tout comme la possibilité de trouver des descriptions et représentations de rupture.

Ce chapitre propose un parcours orienté autour de l'opération de friture profonde et des processus physico-chimiques associés. Après avoir présenté les grands principes de l'opération acceptés par la communauté, cette partie bibliographique fait le bilan sur les manques cognitifs patents, qui pourraient mériter investigation. Deux thèmes sont explorés indépendamment de l'opération de friture : i) les mécanismes d'imbibition par un liquide et son égouttage et ii) les mécanismes thermo-oxydatifs. Dans une logique d'identification de pistes d'innovation encore non explorées, le parti pris dans cette thèse est que la connaissance des processus élémentaires physiques ou chimiques est préférable à la description et à l'optimisation des phénomènes macroscopiques : transferts et réactions apparentes limitées par les observables accessibles. Il s'agit, en particulier, de construire le socle d'une innovation

de rupture appuyée par de nouvelles stratégies de conduite des phénomènes spontanés (imbibition, oxydation), dont on ne souhaite pas éliminer les causes (température, immersion dans un bain d'huile).

2.2. La friture : du procédé traditionnel de cuisson à l'opération unitaire multifonctionnelle

L'opération de friture est l'une des techniques de cuisson les plus anciennes et est encore très répandue de nos jours. Elle est utilisée à l'échelle culinaire sans et avec immersion complète dans l'huile. Sans immersion complète, elle est appelée friture plate ou friture à la poêle. Avec immersion complète, elle est appelée friture profonde. Seule cette dernière a été développée à l'échelle industrielle, car elle - seule garantit une transformation homogène et régulière sur toutes les faces du produit. La codification d'un procédé de cuisson en équipements puis en opération unitaire a été réalisée dès les années cinquante aux États-Unis puis en Europe. Deux produits ont encouragé les développements : les chips de pomme de terre, puis les French fries que les GIs américains ont découvertes en Belgique après le débarquement de Normandie. Les chips sont des produits à faible activité de l'eau, stables et prêts à manger, qui peuvent être conservés et distribués à température ambiante. Les frites produites industriellement sont nécessairement congelées et doivent être recuites avant consommation. Leur développement a été tiré par les progrès dans la gestion de la chaîne du froid, la généralisation de la restauration collective et hors foyer, le déploiement des chaînes de fast-food dans les pays occidentaux. La dernière étape de cuisson est habituellement réalisée par une étape de friture profonde quelques minutes avant consommation. Afin d'obtenir des produits allégés, des alternatives à l'étape finale de friture profonde ont été proposées : cuisson au four convectif, cuisson au four microondes en présence de suscepteurs ou non. Dans le cadre de la thèse, la recherche de voies alternatives à la friture profonde n'est pas recherchée. Elle seule permet de reproduire de fortes densités de flux de chaleur ($> 20 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$) et d'humidité relative ($> 20\%$) qui garantissent la création d'un matériau composite constitué à la température de consommation d'une croûte rigide (l'amidon et la paroi sont vitreux) prenant en sandwich un cœur moelleux (comportement mécanique caoutchoutique). Les compilations récentes des résultats de la littérature (voir par exemple les revues (Ziaifar et al., 2008; Achir et al., 2009; Patsioura et al., 2016) ont confirmé que le contrôle de la prise d'huile peut être réalisé indépendamment des étapes précédentes. Cette partie fait le point sur les conditions thermodynamiques, les principaux transferts et transformations se produisant en cours du procédé de production de frites de pomme de terre. Il est important de remarquer que les travaux précédents ont visé la réduction de la prise d'huile finale à partir des transformations réalisées en amont de l'étape finale de cuisson. Les transformations proposées incluent des étapes de pré ou post séchage, la « cicatrization »/enduction de la surface des pommes de terre (réduction des points d'entrée de l'huile), l'enrobage. Peu de travaux ont cherché à revisiter l'opération finale de friture profonde, réalisée en mode discontinu et très variable d'un opérateur à l'autre. Les liens de causalité entre étapes et avec les conditions opératoires (thermodynamiques, densités de flux) sont donc fortement étudiés.

2.2.1. Une opération de friture en deux étapes possiblement répétées

L'opération de friture est dite multifonctionnelle car elle peut remplacer plusieurs opérations incluant la cuisson, la déshydratation, la texturation, la formulation de l'aliment (perte de solutés, imprégnation en huile, échange d'huiles si le produit en contient initialement). Parce qu'elle permet de reproduire des densités de flux de chaleur parmi les plus élevées de toutes les opérations de cuisson et de séchage, l'opération de friture peut être intégrée dans les stratégies d'intensification des procédés alimentaires et des bioproduits (bois, boues, cacao, oléagineux) (Grenier et al., 2007; Zhang et al., 2015b).

2.2.1.1. Transferts couplés de chaleur et de matière

La Figure 2.2 présente l'exemple de pré-cuisson (ou cuisson) des pommes de terre frites. L'étape d'immersion utilise l'huile comme fluide caloporteur ; elle est généralement contrôlée par la température de friture et le temps de séjour dans le bain. La seconde étape est généralement réalisée sans contrôle particulier. Le produit retiré du bain est recouvert d'huile et se refroidit naturellement par rayonnement et convection. Les deux étapes sont aujourd'hui relativement bien décrites dans la littérature (Ziaifar et al., 2008; Achir et al., 2009; Patsioura et al., 2016).

Lors de l'étape d'immersion, la chaleur est transférée par convection de l'huile vers le produit, puis par conduction à l'intérieur du produit. La vaporisation de l'eau se produit essentiellement au niveau d'un front qui se déplace progressivement à l'intérieur du produit. Le front sépare le cœur humide à la température de saturation de l'eau pure (ébullition) de la croûte, où l'eau n'existe qu'à l'état de vapeur ou absorbée et en équilibre thermodynamique avec les macromolécules (amidon, cellulose, pectines). La sortie de la vapeur au travers de la croûte est responsable d'une perte de charge et donc d'une surpression interne. Il est généralement admis que la surpression interne, plusieurs kPa (Vitrac et al., 2000; Sandhu et al., 2013), est suffisante pour s'opposer à la pression capillaire de l'huile à l'intérieur des cellules, qui est de quelques centaines de Pa (Aguilera and Gloria, 1997; Moreira et al., 1997; Saguy et al., 1997; Vitrac et al., 2000; Bouchon and Pyle, 2005b). Les mesures par capteur donnent toutefois la pression derrière la croûte et non à sa surface. De la même manière, les simulations donnent une pression homogénéisée au voisinage de la surface et la pression dans les pores. Les phénomènes de tension superficielle pour créer les bulles de vapeur ne sont jamais décrits. Les observations des bulles tendent à corroborer l'existence d'une surpression importante dans les pores. Les bulles de vapeur sont éjectées de la surface avec une grande vitesse initiale de l'ordre de plusieurs centimètres par seconde (Costa et al., 1997).

Lors du retrait du produit, il se produit une inversion du flux de chaleur, une condensation très rapide de la vapeur, une contraction de l'huile et finalement une imbibition forcée. Les détails

microscopiques de l'écoulement biphasique huile-air qui accompagnent la condensation de la vapeur n'ont été compris que très récemment. Ils seront précisés dans la section 2.3.2 tout comme le rôle de l'équilibre d'absorption de l'eau en contact avec l'amidon et la paroi végétale dans la croûte.

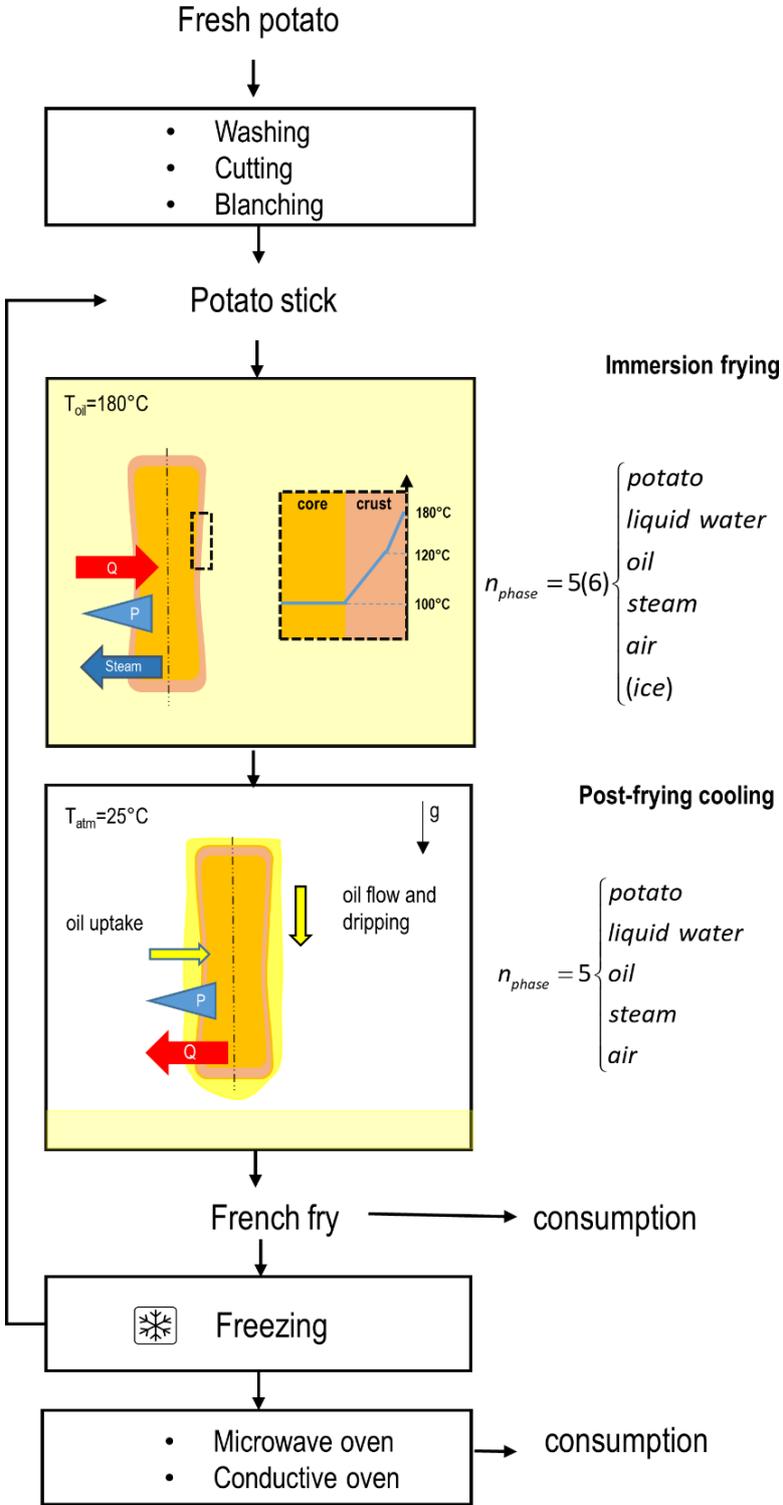


Figure 2.2: Description schématique des étapes de friture profonde d'une frite de pomme de terre : du produit initial au produit final.

2.2.1.2. Effets sur la composition des produits intermédiaires et finaux

Le Tableau 2.1 détaille les variations de composition des compartiments principaux d'une pomme de terre frite lors des étapes principales de sa transformation. La composition est donnée dans un référentiel massique solide. Les fractions volumiques des différents constituants, V_{ϕ_S} (solide : amidon, pectine et cellulose), V_{ϕ_W} (eau), V_{ϕ_O} (huile) et V_{ϕ_A} (air), des compartiments sont également présentées (d'après Krokida and Maroulis (1997) et Vauvre et al. (2014)). Il est important de remarquer que seule la composition de la croûte (faces principales, arrêtes et extrémités) est profondément modifiée au cours de l'opération de friture et de l'étape de remise en température. Les transferts sont bidirectionnels et l'huile tend à remplir les vides laissés par le départ de l'eau. La corrélation n'a pas ici de valeur causale elle est fortement modifiée par la densification du réseau poreux. Cette dernière expliquerait le bénéfice apporté par les pratiques du pré-séchage sur les cellules superficielles : collapse partiel qui réduirait le nombre de voies de pénétration de l'huile et la porosité de surface.

Tableau 2.1: Variation de la composition des deux compartiments principaux d'une pomme de terre frite (cœur, croûte) durant les deux étapes successives de friture profonde (n.d. non déterminé)

Stage		Immersion 1 (parfrying)	Post-frying 1	Immersion 2 (finish-frying)	Post-frying 2	
Function		Drying, starch gelatinization, proteins coagulation	Formulation	Drying, starch gelatinization, proteins coagulation	Formulation	
Compartiment/Phases	Core	Solid	Starch, pectins, cellulose (rubber)		Starch, pectins, cellulose (rubber), ice	Starch, pectins, cellulose (rubber)
		Liquid	Water ($T_{Sat} \approx 100^\circ\text{C}$)			
		Gas	Steam ($T_{Steam} \approx 120^\circ\text{C}$), air			
	Crust	Solid	Starch, pectins, cellulose (glassy)			
		Liquid	Water, oil			
		Gas	Steam, air			
Mass balance (kg·kg ⁻¹ of dry solids)	Product	$W_S \approx 4$ $F_S = 0$	$W_S \approx 2.5$ $F_S \approx 0.1$	$W_S \approx 2.5$ $F_S \approx 0.1$	$W_S \approx 1.5$ $F_S \approx 0.2$	
	Crust	$W_S \approx 4$ $F_S = 0$	$W_S \approx 2$ $F_S \approx 0.2$	$W_S \approx 2$ $F_S \approx 0.2$	$W_S \approx 0.05$ $F_S \approx 0.4$	
	Core	$W_S \approx 4$ $F_S = 0$	$W_S \approx 3.5$ $F_S = 0$	$W_S \approx 3.5$ $F_S = 0$	$W_S \approx 2$ $F_S = 0$	
Local volume fraction (-)	Product	V_{ϕ_S}	0.1	0.1	0.1	0.1
		V_{ϕ_W}	n.d.	0.55	0.55	0.25
		V_{ϕ_O}	0	0.025	0.025	0.1
		V_{ϕ_A}	n.d.	0.325	0.325	0.55
	Crust	V_{ϕ_S}	0.1	0.1	0.1	0.1
		V_{ϕ_W}	n.d.	0.6	0.6	0.2
		V_{ϕ_O}	0	0.12	0.12	0.22
		V_{ϕ_A}	n.d.	0.18	0.18	0.48
	Core	V_{ϕ_S}	0.1	0.1	0.1	0.1
		V_{ϕ_W}	n.d.	0.6	0.6	0.55
		V_{ϕ_O}	0	0	0	0
		V_{ϕ_A}	n.d.	0.3	0.3	0.35

La distribution de l'huile dans la croûte est contrôlée par la présence de défauts entre les cellules. Le Tableau 2.2 décrit la hauteur des cellules et une répartition plausible de l'huile dans la croûte d'une pomme de terre frite (d'après Vauvre et al. (2015)). La première couche cellulaire est considérée comme ayant été coupée à moitié au cours du procédé de transformation.

Tableau 2.2 : Hauteur et accessibilité à l'huile sur les quatre premières couches cellulaires de la croûte d'une pomme de terre frite

Cell layer	1 st	2 nd	3 rd	4 th	Ref.
Height (μm)	125	250	250	250	(Reeve, 1967; Konstankiewicz et al., 2002)
Oil accessibility	1	1/3	1/9	1/27	Vauvre et al. (2015)

En considérant les fractions volumiques décrites dans le Tableau 2.1 et les hypothèses du Tableau 2.2, il est possible de déterminer le volume d'huile dans une croûte après imbibition ainsi que la hauteur du film d'huile correspondant à la surface du produit (voir Figure 2.3). Le film d'huile à la surface du produit nécessaire pour remplir la croûte est proche de $230 \mu\text{m}$.

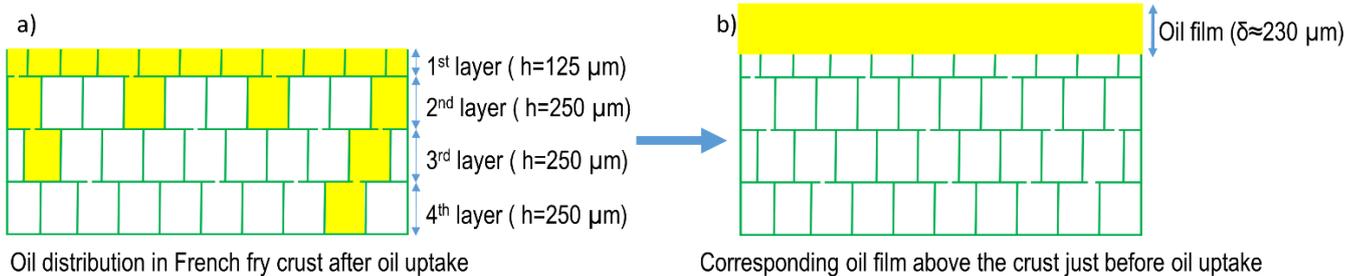


Figure 2.3 : Distribution de l'huile dans la croûte après la prise d'huile (a) et hauteur du film d'huile correspondant à la surface du produit juste avant la prise d'huile (b).

La distribution des défauts et la connectivité entre cellules de la croûte sont détaillées dans (Vauvre et al., 2015).

2.2.2. Mise en œuvre de l'opération de friture profonde

L'immersion est réalisée dans un bain qui doit accommoder l'huile, le produit et le volume d'huile, tout en assurant au mieux l'homogénéité et la stabilité de la température de l'huile. L'évacuation de la vapeur est cruciale car elle permet de limiter l'expansion du bain d'huile et de maintenir de bons transferts de chaleur entre l'huile et le produit. Des stratégies différentes sont mises en œuvre à l'échelle industrielle et domestique. Cette partie rappelle les grandes directions.

2.2.2.1. Transfert de chaleur huile/produit : un problème d'écoulement biphasique huile/vapeur

Le débit évaporatoire d'un produit de type pomme de terre frite génère à tout instant un volume de bulles de vapeur équivalent à celui du produit lui-même. La problématique associée en termes d'homogénéité et intensité des transferts est résumée sur la Figure 2.4 et sur la Figure 2.5. Dans un environnement encombré comme rencontré dans un lit de frites, la remontée des bulles est ralentie et provoque une coalescence des bulles. Quand la poche de vapeur est suffisamment grande, elle s'oppose au renouvellement de l'huile et est responsable d'un point froid. Ce phénomène est à l'origine de très fortes variations des intensités de cuisson observées quand le ratio huile-produit est trop faible.

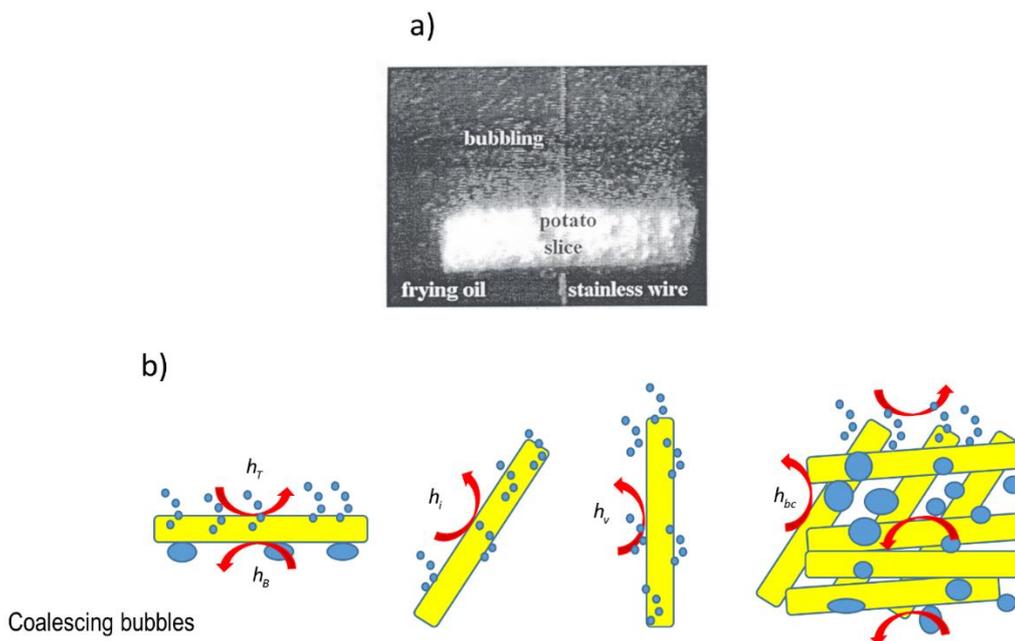


Figure 2.4: (a) Bullage d'une frite de pomme de terre en cours d'immersion (Costa et al., 1997) et (b) configurations possibles des produits frits en cours de friture et coefficients de transferts de chaleur convectifs associés :

h_r (coefficient de transfert convectif sur la face supérieure d'une frite isolée horizontale), h_b (coefficient de transfert convectif sur la face inférieure d'une frite isolée horizontale), h_i (coefficient de transfert convectif sur la face d'une frite isolée inclinée), h_v (coefficient de transfert convectif sur la face d'une frite isolée verticale), h_{bc} (coefficient de transfert convectif sur la face d'une frite empilée).

A l'opposé pour un produit isolé, l'éjection à grande vitesse des bulles crée un effet de sillage favorable au renouvellement de l'huile au voisinage du produit. Dans les conditions du laboratoire utilisant des dispositifs batch et des forts ratios huile/produit, les coefficients de transferts de chaleur convectifs huile-produit sont très dépendants du débit évaporatoire. Le Tableau 2.3 compile des données qui montrent que les coefficients sont jusqu'à 8 fois plus élevés ($2 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$) en présence de bulles de vapeur ascendantes qu'en l'absence d'écoulement biphasique ($250\text{-}300 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$).

Tableau 2.3 : Coefficient de transfert convectif pour différentes orientations et débit de vapeur.

Orientation	Oil temperature (°C)	Global h (W·m ⁻² ·K ⁻¹)		Ref.
		Beginning of immersion	End of immersion	
Horizontal	140	450	300	(Costa et al., 1999)
	180	650	350	
Inclined	140	650	250	(Achir et al., 2009)
Vertical	180	1500	450	
Bulk	-	-	-	-

L'effet de sillage se combine donc avec la convection naturelle pour casser les couches limites et générer un écoulement général dans la cavité formée par le bain d'huile. L'effet de la distance au produit présenté sur la Figure 2.5 démontre que les effets de micro-agitation ne perdurent qu'au voisinage du produit et disparaissent rapidement avec la perte de vitesse et la coalescence des bulles.

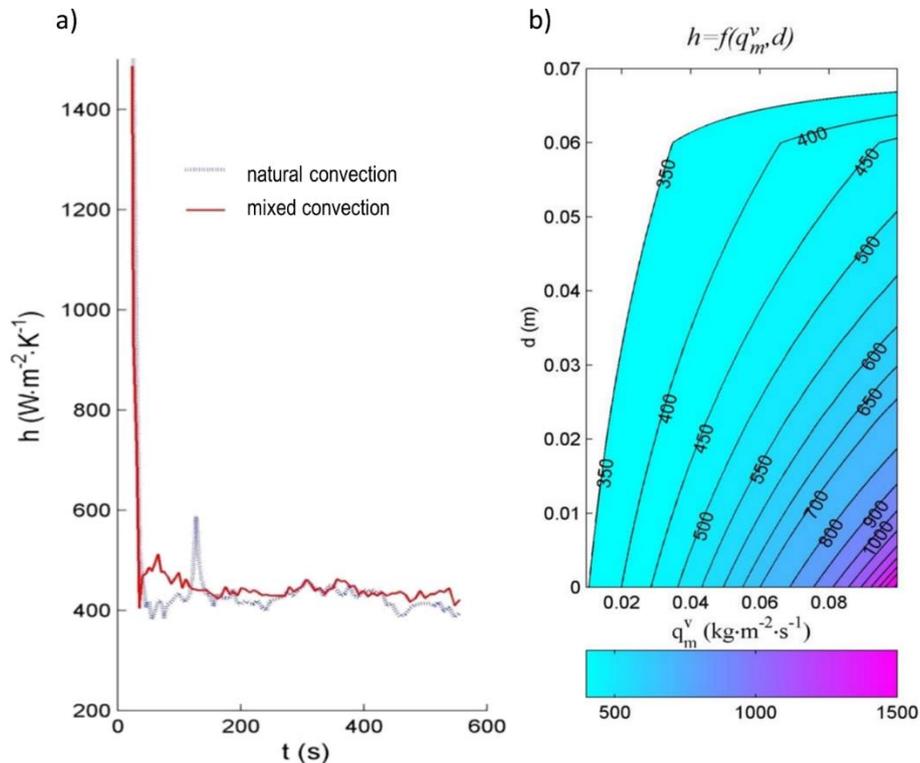


Figure 2.5 : Évolution du coefficient de transfert de chaleur convectif proche d'un produit modèle (gel d'alginate) dans de l'huile à 180°C (a) et évolution de coefficient de transfert de chaleur convectif en fonction de la distance au produit et du débit massique de vapeur d'eau q_m^v (Achir et al., 2009) (b).

2.2.2.2. L'écoulement relatif huile-produit : la principale différence des procédés batch et continus

Comparativement aux opérations utilisant l'air chaud comme fluide caloporteur (séchage convectif, four à chaleur tournante, etc.), les coefficients de transferts huile-produit sont élevés même en l'absence de bulles de vapeur. En conséquence, c'est l'absence de renouvellement de l'huile au voisinage du produit qui est responsable des hétérogénéités de cuisson constatées : l'huile devenue plus froide n'est plus renouvelée. Cette interprétation est cohérente avec les nombres de Prandtl élevés associés à l'huile de friture : les transferts de chaleur par convection sont plus efficaces que les transferts par conduction.

Les principes de mise en œuvre dans les procédés discontinus et continus sont schématisés dans la Figure 2.6. Dans les procédés industriels continus, des ratios huile/produit intermédiaires de l'ordre de dix sont appliqués en induisant un déplacement relatif du produit vers l'huile à l'aide de tapis convoyeurs. Dans les procédés batch, l'écoulement de l'huile dépend uniquement des forces de volume (convection naturelle) générées par la dilatation thermique de l'huile ou le sillage vertical des bulles de vapeur.

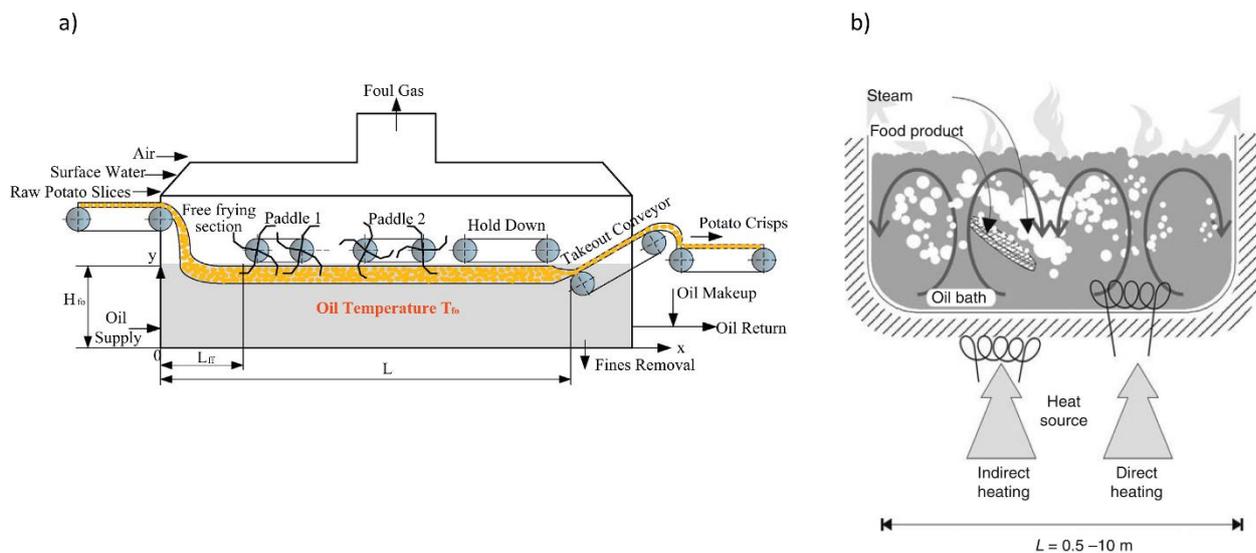


Figure 2.6: Principe de mise en œuvre du procédé de friture (a) continue (Wu et al., 2013) et (b) batch (Achir et al., 2009).

Les propriétés des friteuses continues et batch sont résumées dans le Tableau 2.4.

Tableau 2.4: Comparaison des friteuses continues et batch (professionnelle et domestiques).

Deep fryer	Continuous	Batch	
		Professional	Kitchen appliance
Dimension (L×W×H) (cm ¹)	600×450×150	105×40×80	30×20×15
Power (kW)	5-20	10-22	1.5-2
Ratio $\frac{m_{product}}{m_{oil}}$	1/7	From 1/3 to 1/10	
Temperature	At steady state, $T_{\infty} = cste$	Variable T_{∞} (see Eq. (2.1))	

L'effet des ratios produit/huile sur l'évolution de la température dans un bain d'huile peut être analysé à l'aide d'un modèle simplifié du problème de transferts couplés chaleur-matière. Le modèle de Vitrac et al. (2002) est repris ici. Les équations constitutives sont :

$$\begin{cases} \frac{dW_S^{(t)}}{dt} \approx - \frac{(T_{\infty}^{(t)} - T_{sat})}{\frac{1}{h^{(t)}} + \frac{l^{(t)}}{k_{app}^{(t)}}} \frac{1}{(1 - \varepsilon_0) \rho_S L_0 \Delta H_v^{T_{sat}}} \\ \frac{dT_{\infty}}{dt} = \frac{1}{m_{oil} C p_{oil}} \left(m_{product} \frac{W_S^0}{1 + W_S^0} \frac{dW_S}{dt} \Big|_{(t, T_{\infty})} \Delta H_v^{T_{sat}} + P^{(t)} + E^{(t)} \right) \end{cases} \quad (2.1)$$

avec $\frac{dW_S^{(t)}}{dt}$ la vitesse de vaporisation de l'eau par masse de solide, $T_{\infty}^{(t)}$ la température du bain d'huile,

T_{sat} la température de saturation de l'eau, $h^{(t)}$ le coefficient de transfert de chaleur convectif entre

l'huile et le produit, $l^{(t)}$ l'épaisseur de la croûte, $k_{app}^{(t)}$ la conductivité thermique apparente de la croûte,

ε_0 la porosité, ρ_S la densité de la phase solide (T_{sat} amidon), $\Delta H_v^{T_{sat}}$ l'enthalpie de vaporisation de

l'eau à sa température de saturation, m_{oil} la masse d'huile dans la cuve, $C p_{oil}$ la capacité thermique

massique de l'huile, $m_{product}$ la masse du batch de produit, W_S^0 la teneur en eau initiale du produit en

base solide, $P^{(t)}$ la puissance électrique de la friteuse et $E^{(t)}$ les pertes thermiques par les surfaces de

friteuse. L'épaisseur de la croûte est exprimée par $l^{(t)} = L_0 \left(\frac{W_S^0 - W_S^{(t)}}{W_S^0 - W_S^{cr}} \right)$ avec W_S^{cr} la teneur en eau

critique. Les résultats du modèle sont présentés sur la Figure 2.7 pour deux modèles de friteuses : i)

friteuse professionnelle de 20 L avec une puissance de 22 kW, ii) friteuse domestique de 4 L avec une

puissance de 2 kW. Des simulations de la variation de température du bain et de la teneur en eau du

produit ont été réalisées pour trois ratios produit/huile.

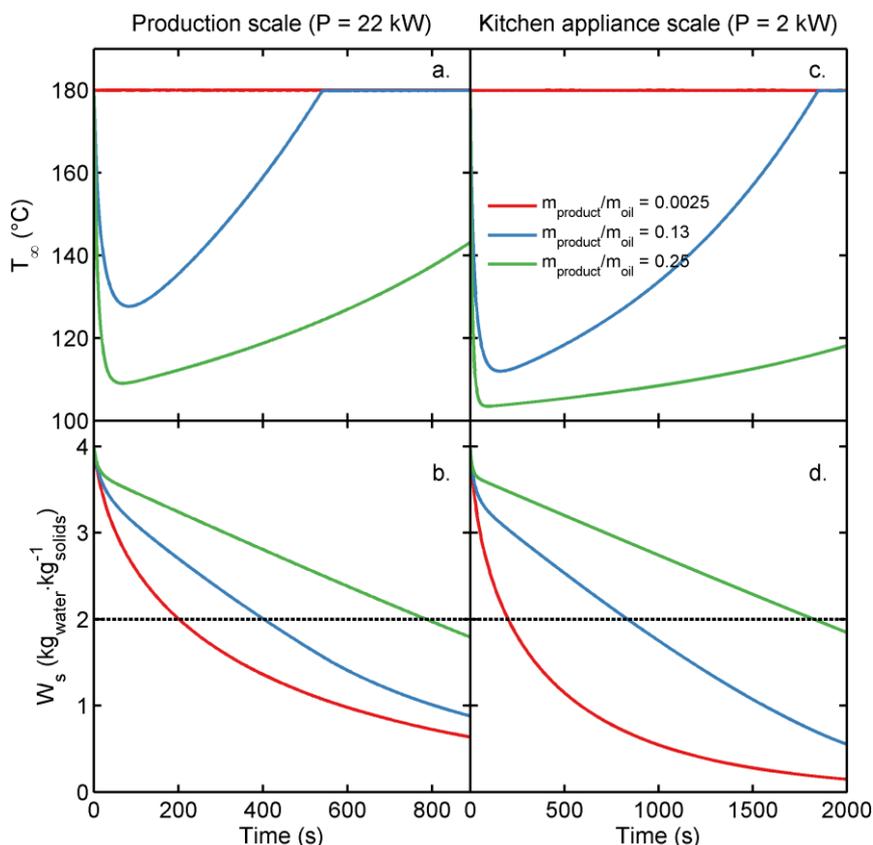


Figure 2.7 : Température du bain d’huile après ajout d’un batch de frites dans le cas d’une friteuse professionnelle (a) et domestique (c) et variations de la teneur en eau (base solide) associées (b,d). La ligne continue représente la teneur en eau finale désirée dans le produit.

Le ratio de 0.0025 est proche du cas du produit isolé parfois utilisé à l’échelle du laboratoire, aucune chute de température n’est observable et les cinétiques de déshydrations sont similaires pour les deux modèles de friteuses. Dans le cas du ratio de 0.13, l’absorption d’énergie par le produit n’est pas immédiatement compensée par la puissance installée : une chute de température du bain d’huile est observée. Dans le cas de la friteuse professionnelle, la température chute à 130°C et la température de consigne est atteinte en moins de 600 secondes. Dans le cas de la friteuse domestique, à cause d’une puissance disponible plus faible, la chute de température est plus importante (115°C) et les temps pour revenir à la température de consigne (1800 s) et pour frire les produits (1000 s) sont beaucoup plus longs. Pour un ratio de 0.25 la friteuse professionnelle parvient à frire le produit en 800 secondes contre 1800 secondes pour la friteuse domestique (cas de surcharge).

2.2.2.3. Analyse critique de l’étape de remise en température

La compréhension des mécanismes d’impregnation en huile est plus récente que l’étude des transferts de chaleur en cours de friture. La mise en évidence d’une impregnation essentiellement lors de l’étape de refroidissement est relativement ancienne (Ufheil and Escher, 1996; Moreira et al., 1997) mais l’identification des forces motrices est restée pendant plusieurs années une question ouverte : certains proposent la condensation de la vapeur dans le domaine hygroscopique et une imbibition forcée

(Vitrac et al., 2000), d'autres proposent la pression capillaire et une imbibition spontanée (Bouchon and Pyle, 2005b, a). Durant la phase d'immersion, la surpression interne dans la croûte générée par l'éjection des bulles est en effet supérieure à la pression capillaire (environ 100-400 Pa) et empêche donc la pénétration de l'huile. Au moment du refroidissement, la condensation de la vapeur entraîne une mise en dépression de la croûte (entre -40 et -10 kPa) qui, additionnée à la pression capillaire draine l'huile de la surface du produit vers la croûte (Aguilera and Gloria, 1997; Moreira et al., 1997; Saguy et al., 1997; Vitrac et al., 2000; Bouchon et al., 2001).

Les descriptions proposées convergent toutes vers une impossibilité pour l'huile de pénétrer dans le produit en cours de friture. Des résultats récents (Patsioura et al., 2016) montrent au contraire qu'il existe une possibilité pour rentrer jusqu'à cœur dans les produits pré-frits congelés en cours de friture. Elle se produirait uniquement quand deux conditions sont réunies : i) présence de glace dans le matériau frit et ii) endommagements dans le matériau frit. En corolaire et par différence avec les phénomènes généralement admis, ces derniers conservent un caractère fondamentalement aléatoire et sont hétérogènes dans le produit.

Points à retenir

1. Les produits frits de type pomme de terre pré-frite congelée sont frits une première fois à l'échelle industrielle (procédé continu), sont congelés puis re-frits chez les consommateurs (procédé batch).
2. Il est admis dans la littérature que la prise d'huile n'a pas lieu durant la phase d'immersion mais plutôt au moment du retrait du bain de friture, quand l'huile à la surface du produit est aspirée dans le produit (imbibition forcée).
3. Il est observé une prise d'huile à une profondeur maximale de quatre couches cellulaires
4. L'épaisseur de la couche d'huile à la surface du produit nécessaire à imprégner la croûte est comprise entre 200 et 300 μm .
5. Des observations récentes contredisent les points 2 et 3 : de l'huile pourrait rentrer en cours de friture et profondément à cœur dans le cas de la friture de produit pré-frit congelé.

2.3. Description multi-échelle du déplacement de l'huile

Les travaux pionniers dans les années 80-2000 ont décrit l'imprégnation en huile comme un phénomène macroscopique sans vraie causalité car ni les chemins suivis par l'huile, ni le déplacement des phases gazeuses par l'huile n'étaient considérés (Halder et al., 2007b, a). La séparation des phénomènes d'adhésion et d'imprégnation (Moreira et al., 1997; Durán et al., 2007) a apporté un premier éclairage. Après friture, l'huile est partagée de manière quasi équilibrée entre huile de surface et huile imprégnée (Moreira et al., 1997; Durán et al., 2007). Les rôles antagonistes joués par les efforts visqueux et les forces capillaires ont été pendant longtemps incompris :

- Quel est le plus petit défaut ou capillaire qui peut être traversé par l'huile ?
- Quel est le rôle du vieillissement de l'huile ? Des propriétés physico-chimiques de l'huile ?

Il n'y a pas de réponse simple et nombre de phénomènes sont trop rapides pour être reproduits et observés dans les conditions de friture et de remise en température. Des approches complémentaires aux méthodes déjà existantes (voir Tableau 2.5) doivent être développées :

- dans des conditions thermodynamiques équivalentes où les transferts sont plus lents et où ils peuvent être observés à l'échelle microscopique (Patsioura et al., 2015)
- dans des matériaux macroscopiques transparents, où les phénomènes peuvent être observés directement (Cortés et al., 2014; Cortés et al., 2015) ;
- via l'utilisation de la modélisation et de la simulation (Vauvre et al., 2015).

Les traits communs des phénomènes capillaires et d'égouttage sont discutés indépendamment de leur observation directe en cours de friture. On admet ici implicitement que la description par analogie est suffisante pour gommer les différences propres à la friture : i) une cinétique rapide de refroidissement qui provoque une contraction de l'huile ; ii) une force de succion importante qui perturbe l'écoulement de l'huile en surface, iii) une répartition complexe et inconnue des fractions de gaz condensables et incondensables dans le produit.

Tableau 2.5: Méthodologies pour étudier les mécanismes d'imprégnation en huile.

Probe	Method	Qualitative/quantitative	Local/global	Observed phenomena	Ref.
Oil components	Soxhlet + Gas chromatography	Quantitative	Global	Distinction between the parfrying oil and the finish-frying oil	[1]
	Infrared microscopy	Qualitative	Local	Determination of oil concentration gradient inside the crust	[2]
	Differential Scanning Calorimetry (DSC)	Qualitative	Local	Location of oil in the crust	[3]
	X-ray microtomography	Quantitative	Local	Oil distribution inside the product Effect of cells injuries and cavities in product	[4]
	Glass micro-model	Quantitative	Local	Kinetics of oil uptake	[5-6]
Radiolabeled palmitic acid	Liquid scintillation and radiolabeled imaging	Qualitative	Local	Detection of oil in the crust	[7]
Liposoluble stain (Sudan Blue and Sudan Red)	Spectroscopy	Quantitative	Global	Determination of oil uptake stage	[8]
	Imaging	Qualitative	Local	Oil distribution in product cross section	[9]
				Oil distribution in product longitudinal section	[10]
	Permeation	Quantitative	Local	Distribution size of cell defects between two cells	[11]
Fluorescent dye (Nile Red, 1,6-diphenyl-1,3,5-hexatriene)	Confocal laser scanning microscopy (CLSM)	Qualitative	Local	Oil location in crust cells	[12]
	Imaging in epifluorescence under synchrotron source	Quantitative	Local	Dynamic of oil uptake at microscopic scale	[11]

[1] (Al-Khusaibi et al., 2012), [2] (Bouchon et al., 2001), [3] (Aguilera and Gloria, 1997), [4] (Vauvre et al., 2014), [5] (Cortés et al., 2014), [6] (Cortés et al., 2015), [7] (Saguy et al., 1997), [8] (Ufheil and Escher, 1996), [9] (Achir et al., 2009), [10] (Patsioura et al., 2016), [11] (Patsioura et al., 2015), [12] (Achir et al., 2010)

2.3.1. Des phénomènes communs

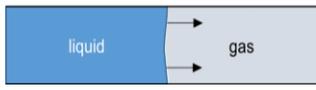
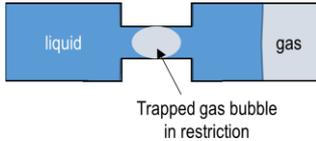
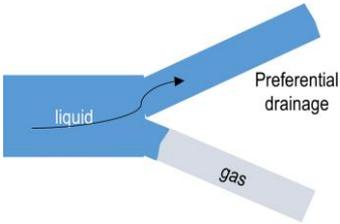
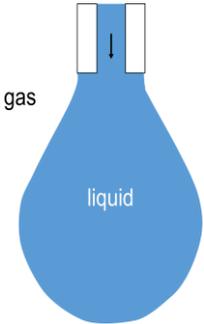
L'imbibition spontanée dans des réseaux poreux hétérogènes présente plusieurs spécificités qui ne permettent pas de réduire les phénomènes (voir Tableau 2.6). Elles comprennent :

- La nécessité de déplacer la phase gazeuse incondensable pour permettre la pénétration du liquide mouillant et donc de l'huile dans les cellules.
- La spéciation des chemins pour les connectivités supérieures à trois. Une cellule peut être utilisée pour l'écoulement de l'huile et une autre pour la vapeur ou l'air.
- Des vitesses de déplacement différentes pour les fluides mouillants et non mouillants dans des capillaires à section polygonale. L'écoulement de l'huile est plus rapide dans les coins des cellules que l'écoulement de l'air. Des configurations à co et contre-courant sont possibles.
- Dans les restrictions, les écoulements parallèles sont fortement instables et peuvent entraîner une fusion des interfaces créées par le fluide mouillant. Ce phénomène de snap-off est

responsable de l'apparition de bulles d'air piégées dans les frites. Le temps de libération des bulles est proportionnel au travail des forces de volume et donc au débit.

- Un ralentissement de toute migration capillaire en présence d'une restriction. Les défauts de petite taille et les bulles piégées ralentissent le débit de l'huile avec un effet proportionnel à la puissance 4 du rayon de la restriction.
- Le décrochage de gouttes par gravité est fonction d'une masse de décrochage qui dépend de la géométrie de la section considérée. L'égouttage est un phénomène discret qui dépend de l'écoulement général de l'huile autour de la frite.

Tableau 2.6 : Illustration de déplacement biphasique liquide/gaz selon différentes configurations de capillaires

Case	Scheme	Ref.
Tube		[1]
Tube with restriction (with trapped bubble or not)	 Trapped gas bubble in restriction	[2-3]
Tube with intersection	 Preferential drainage	[1,4]
Dripping from capillary		[5]

[1] (Dullien, 1992), [2] (Erickson et al., 2002), [3] (Dawson et al., 2013), [4] (Mehrabian et al., 2011), [5] (de Gennes et al., 2004)

Que ce soit par imbibition forcée ou spontanée, l'huile est déplacée ou déplace une phase gaz. Le déplacement piston ou contournement est le plus probable quand la phase gazeuse se déplace comme une phase continue. Quand la phase gaz est fractionnée, notamment au voisinage de rétrécissements, des écoulements à co- ou contrecourant peuvent se produire. Les forces de volume permettent le

déplacement vertical de la phase légère. La présence de culs-de-sac, les gradients de pression hydrostatique affectent le déplacement relatif d'une phase par rapport à l'autre.

2.3.2. Les modèles d'imbibition forcée et spontanée dans les produits frits

La mise en évidence du rôle de l'écoulement multiphasique air/huile à l'échelle microscopique est récente (Patsioura et al., 2015; Vauvre et al., 2015). Elle a permis de lier les échelles microscopiques et macroscopiques (Figure 2.8). En présence d'une phase incondensable, le passage d'un compartiment cellulaire à un autre est contrôlé par un très grand étalement des échelles de temps qui a pour conséquence une hétérogénéité spatiale très grande. Les auteurs émettent même l'hypothèse qu'il n'y a pas une homogénéisation possible le long de l'épaisseur de la croûte. L'argument principal est que les dispersions observées sont de nature microscopique et non macroscopique : l'homogénéisation sur une section plus grande ne réduit pas la dispersion de Poisson des événements contrôlant le passage de l'huile d'un compartiment à un autre.

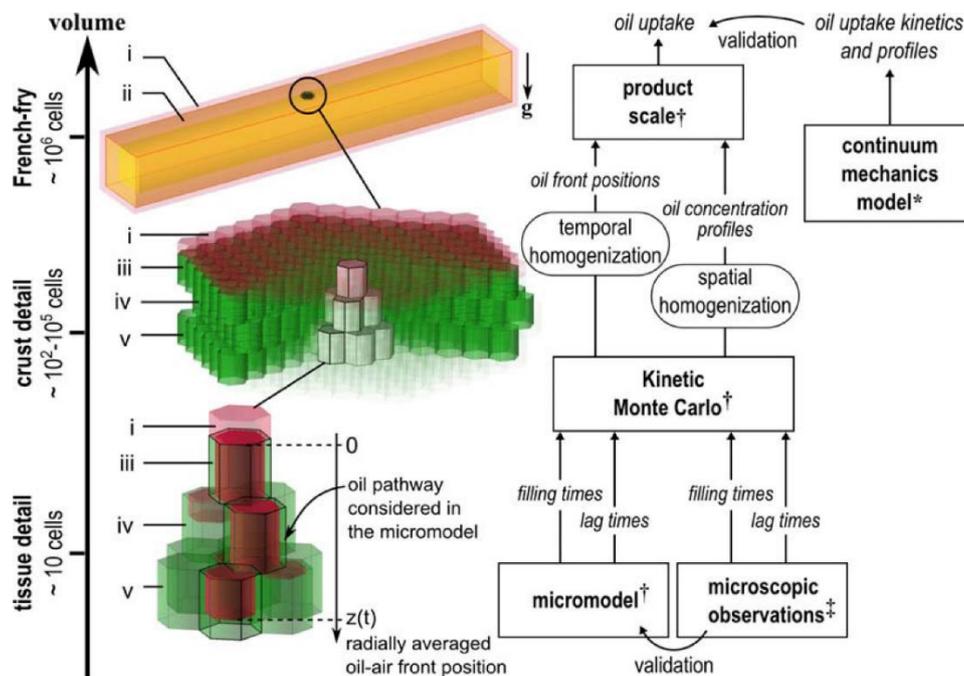


Figure 2.8 : Simulations multi-échelles pour décrire la distribution de l'huile de surface (i), de la croûte (ii), de la première couche cellulaire (iii), de la seconde couche cellulaire (iv) et de la troisième couche cellulaire (Vauvre et al., 2015).

L'apparente complexité du passage d'une cellule à une autre contraste fortement avec la description très intuitive du remplissage d'une cellule isolée, comme résumé sur la Figure 2.9. Les cellules se remplissent très rapidement sous l'effet d'un écoulement à partir des angles aigus puis par remplissage du fond. Le collapse de l'interface huile-air y est très violent et peut rapidement entraîner la capture d'une bulle d'air. La capture ou non d'une bulle d'air est le principal frein à la pénétration en

profondeur de l'huile. La redistribution ou le fractionnement des bulles accélère le transfert de l'huile à la cavité ou cellule inférieure.

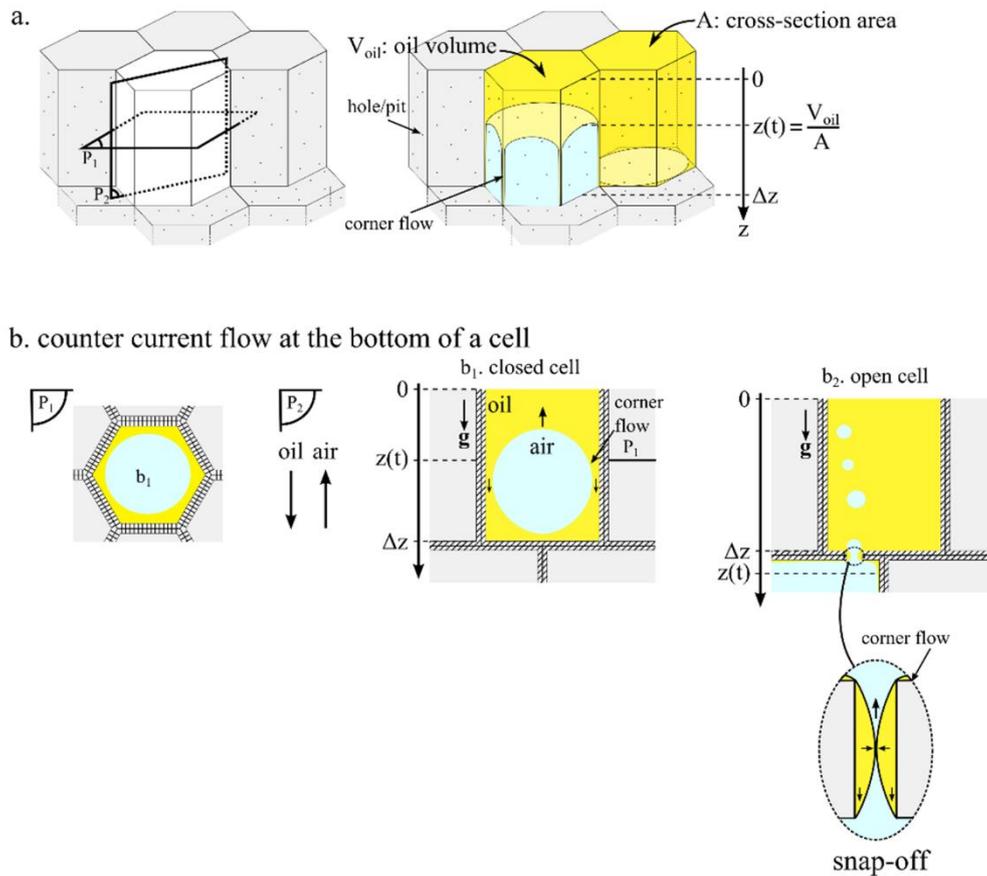


Figure 2.9 : Déplacements bi-phases air-huile dans la croûte d'un produit frit. (a) Ecoulements de l'huile de l'huile dans la cellule et phénomène de corner flow, (b) éjection d'une bulle d'air ou fractionnement (snap-off) (Vauvre et al., 2015).

En l'absence d'endommagements cellulaires profonds, le nombre de défauts est insuffisant pour permettre une percolation continue d'une couche à une autre (seuil de percolation de 1/3 pour une structure en nid d'abeille comme le tissu de parenchyme). Cette description explique l'absence de prise d'huile détectable au-delà de la troisième couche cellulaire dans des frites préparées à partir de pommes de terre fraîches (Achir et al., 2010) alors qu'elle est potentiellement possible dans toutes les parties des produits congelés (Patsioura et al., 2016).

Le modèle analytique de cinétique de remplissage d'une cellule ouverte est donné par Vauvre et al. (2015) :

$$z(t)^2 = z(t_0)^2 + \frac{2b}{a} \left((t-t_0) - \frac{1}{a} [1 - \exp(-a(t-t_0))] \right) \quad (2.2)$$

avec $a = \frac{8\eta_{oil}}{\rho_{oil}r^2}$ et $b = \frac{1}{\rho_{oil}}\left(P_{atm} - P_{air} + \frac{2\gamma \cos \theta}{r}\right)$ où $z(t)$ est la profondeur de pénétration de l'huile

à l'instant t , η_{oil} la viscosité dynamique de l'huile, ρ_{oil} la densité de l'huile, P_{atm} la pression extérieure, P_{air} la pression de l'air, γ la tension de surface huile-air et θ l'angle de contact entre la matrice solide, l'huile et l'air. Le terme a contient la force de résistance au transfert (viscosité) tandis que le terme b regroupe les deux moteurs de l'imprégnation en huile : la pression capillaire et le gradient de pression entre la cellule et l'extérieur.

Les cinétiques de remplissage des cellules de première et seconde couches cellulaires sont comparées sur la Figure 2.10 en l'absence de condensation de la vapeur (imbibition spontanée) à partir du modèle développé par Vauvre et al. (2015). Le remplissage complet de la première couche cellulaire lors de l'imbibition se fait en une seconde environ. Le remplissage partiel peut être lui plus rapide si la cellule est connectée à une grande cavité (remplissage d'une cellule en 5-10 ms et 0.1 ms et en présence d'une dépression de 40 kPa) ou plus lent si une contre-pression (présence d'un gaz incondensable) s'appose à pression capillaire huile-air.

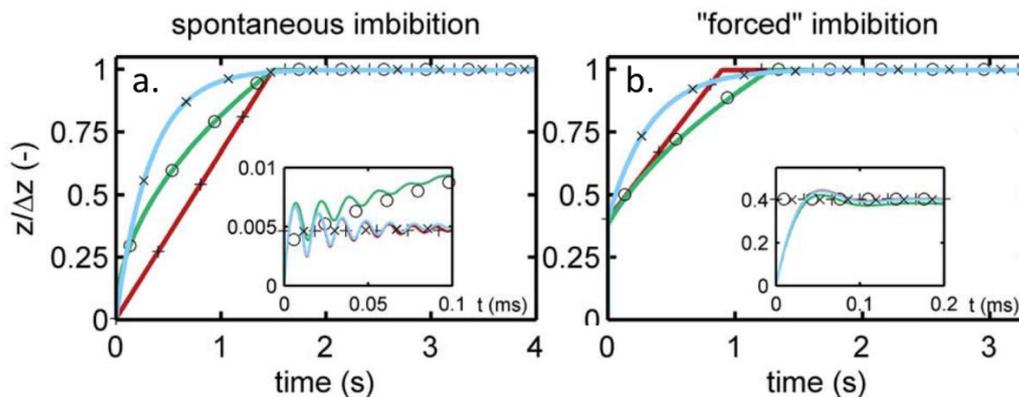


Figure 2.10 : Comparaison des cinétiques de remplissage en absence (a) et en présence (b) de condensation de la vapeur.

Les solutions numériques (traits continus) sont comparées aux solutions analytiques (symboles) pour trois modes d'équilibrations de pression interne : piston (rouge), contre-courant (vert) et transpiration (bleu) (Vauvre et al., 2015).

L'obstruction du défaut qui connecte les cellules de deux couches connectées ralentit considérablement la percolation par un facteur de 10 à 1000 en fonction de la taille des défauts (voir Figure 2.11). La taille des défauts connectant deux cellules a été évaluée indirectement à partir des débits d'huile entre cellules (Patsioura et al., 2015). La reconstruction inverse a montré des défauts commensurables aux plasmodesmes (structures naturelles de *ca.* 100 nm de diamètre utilisées pour le transport du glucose et des oligosaccharides) et allant jusqu'à des défauts de 20 μm .

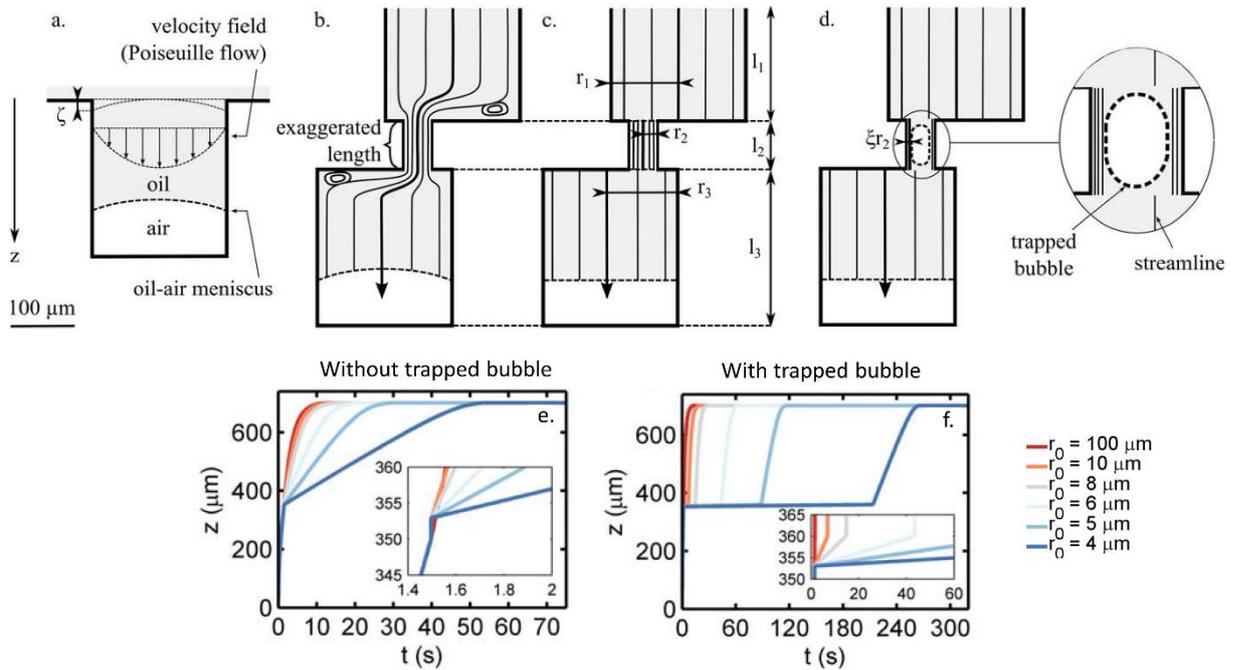


Figure 2.11 : Écoulement d’huile entre deux cellules connectées par un défaut. (a) Forme du ménisque et champ de vitesse idéale dans une cellule, (b) lignes de courant réelles entre deux cellules connectées, (c) lignes de courant idéales en supposant un écoulement de Poiseuille, (d) bulle piégée dans le défaut, (e) cinétique de remplissage de deux cellules connectées par un défaut de rayon r_0 sans bulle d’air et (d) avec une bulle d’air piégée dans le défaut. D’après Vauvre et al. (2015).

Points à retenir

1. Afin de percoler dans la croûte, l’huile doit déplacer la phase gazeuse (air) présente : c’est un déplacement bi-phasique huile/air.
2. Les vitesses de percolations sont contrôlées par la taille et le nombre de connectivités (naturelles ou non) entre cellule, par la présence de bulles d’air piégées et par la mise en dépression de la vapeur. Les effets peuvent être considérables (imprégnation de la seconde couche cellulaire entre 10 s et 300 s selon les configurations).
3. En cas d’imbibition forcée par la condensation de la vapeur, 40% de la première couche cellulaire est remplie en moins de 0.1 ms.

2.3.3. L’égouttage un phénomène physique négligé

L’écoulement de l’huile autour du produit frit et de manière plus générale l’égouttage après le retrait du produit du bain d’huile ont été peu étudiés. La prise d’huile est un phénomène très rapide pour la couche superficielle avec des durées typiques bien inférieures à la seconde. La pénétration plus en profondeur est plus lente avec des cinétiques de l’ordre de la dizaine de secondes (Moreira et al., 1997; Halder et al., 2007b, a) et elle n’a été mise en évidence que sur des produits sans structure cellulaire

(tortilla chips). La vitesse d'égouttage et la répartition de l'huile entre la couche cellulaire à la surface et le film d'huile continu à la surface du produit sont inconnues. La connaissance de l'épaisseur du film d'huile permettrait de déterminer à partir de quand l'huile à l'extérieur n'est plus en excès par rapport à la capacité d'absorption d'huile du produit. Même si la littérature sur les produits frits ne permet pas d'obtenir cette information, elle peut être reconstruite par analogie avec les procédés d'enduction par trempage.

2.3.3.1. Analogies avec le procédé d'enduction par trempage

L'enduction par trempage est un procédé ancien permettant d'enrober un solide par un mince film de liquide (Ghosh, 2006). Il s'agit d'une opération générique utilisée aussi bien pour couler une peinture dans l'industrie automobile (Koleske, 2012) que pour recouvrir un aliment afin de le formuler ou de le protéger par un film barrière (Guilbert et al., 1995; Dehghani et al., 2018). L'effet d'enduction est produit par le déplacement relatif du liquide (à déposer) par rapport à la surface (à recouvrir). La surface solide est mobile dans le cas du trempage dans un bain fixe.

Les principales étapes décrites par Scriven (1988) pour les procédés batch sont résumées sur la Figure 2.12. Elles comprennent : a) l'immersion qui provoque le mouillage de la surface, b) le début du retrait qui introduit un déplacement relatif du liquide par rapport au solide, c) le retrait proprement dit, où l'exposition à l'air conduit à une compétition entre les effets d'enduction et de drainage (les vitesses relatives sont importantes), d) la finalisation du drainage et de l'égouttage (les vitesses relatives sont faibles), qui peut être poursuivie par e) une étape de séchage qui immobilise (solidifie) définitivement le film autour du produit.

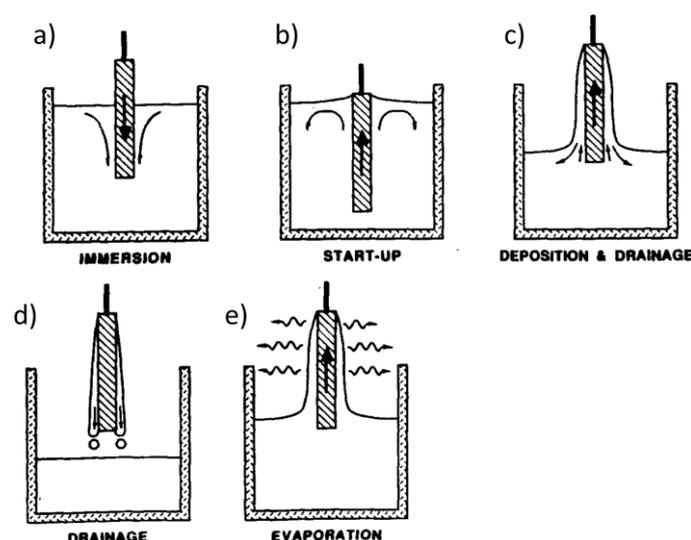


Figure 2.12 : Étapes principales de l'enduction par trempage dans le cas du procédé batch (Scriven, 1988).

2.3.3.1.1. Écoulement du film liquide

- **Cas de l'écoulement sur une surface solide inclinée lisse et imperméable**

Dans le cas général où le produit est retiré avec une incidence β , le problème de drainage est équivalent en régime établi à un film de liquide initialement au repos, uniformément réparti et supporté par le solide qui serait brutalement mis en mouvement par une inclinaison β de la surface supérieure du solide.

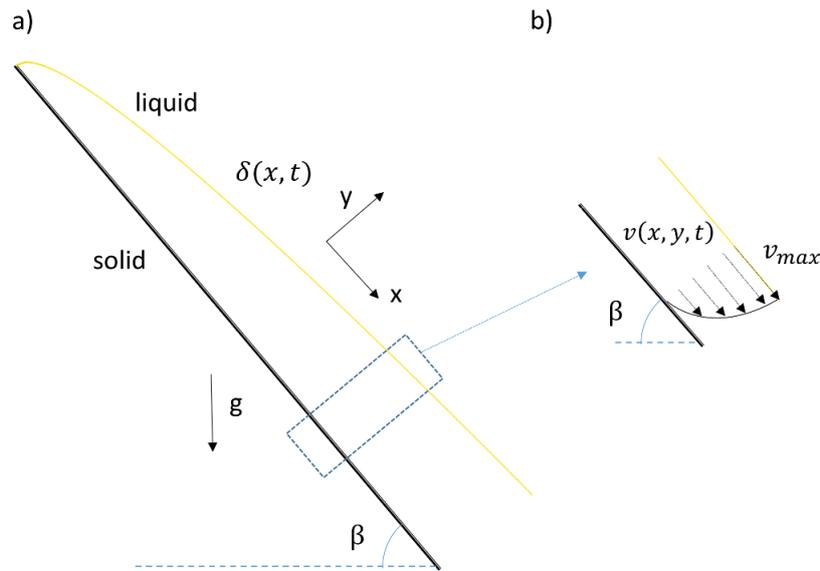


Figure 2.13 : Profil d'épaisseur d'un film de liquide sur une paroi inclinée L à l'instant $t=0$ (a) et au cours de l'écoulement (b) (de Gennes et al., 2004).

L'écoulement du produit le long de la surface inclinée est présenté sur la Figure 2.13. Sa modélisation est brièvement exposée. Pour chaque section perpendiculaire au plan incliné et à la position x , la condition d'adhésion du liquide à la surface (pas de glissement) conduit à un profil de vitesse de type Poiseuille plan :

$$v = \frac{\rho g \delta(x, t)^2 \sin \beta}{\eta} \left[\frac{y}{\delta} - \frac{1}{2} \left(\frac{y}{\delta} \right)^2 \right] = \frac{v_{max}^{(x, t)}}{2} \left[\frac{y}{\delta} - \frac{1}{2} \left(\frac{y}{\delta} \right)^2 \right] \quad (2.3)$$

où $\delta(x, t)$ est l'épaisseur du film à la position x et au temps t .

L'intégration du champ de vitesse le long de y donne l'expression du débit volumique (Jeffreys, 1930) :

$$Q(x, t) = \int_0^{\delta} v dy = \frac{\delta^3(x, t) \sin \beta}{3\eta} \rho g \quad (2.4)$$

Le profil d'épaisseur le long du plan est finalement obtenu à partir de l'équation de continuité de l'écoulement à surface libre appliquée à $Q(x, t)$:

$$\frac{\rho g \sin \beta}{\eta} \delta^2 \frac{\partial \delta}{\partial x} = -\frac{\partial \delta}{\partial t} \quad (2.5)$$

Pour la condition initiale $\delta(x, t = 0) = \delta_0$ (film homogène), l'Eq. (2.5) a une solution unique :

$$\delta(x, t) = \sqrt{\frac{\eta x}{\rho g \sin \beta t}} \quad (2.6)$$

L'Eq. (2.6) est connue sous le nom de la loi d'amincissement de Reynolds. Elle prédit une épaisseur de film qui ne dépend, pour une surface lisse (non poreuse) et imperméable, que de la viscosité et du temps de drainage. L'épaisseur du film est considérée infinie au démarrage et la transition entre

les deux solutions δ_0 et $\delta(x, t)$ se fait pour $t \approx \frac{\eta x}{\rho g \delta_0^2}$ (Seiwert et al., 2011b) . L'épaisseur du film

est nulle au point le plus haut et s'épaissit au fur et à mesure que l'écoulement se poursuit le long de la surface. Il est important de remarquer que pour une longueur parcourue identique et pour un même temps d'égouttage, l'épaisseur du film à deux températures T_1 et T_2 dépend du rapport de la racine carrée des viscosités cinématiques $\nu = \frac{\eta}{\rho}$:

$$\frac{\delta_{(x=L,t)}^{T_2}}{\delta_{(x=L,t)}^{T_1}} = \sqrt{\frac{\nu(T_2)}{\nu(T_1)}} \quad (2.7)$$

Le Tableau 2.7 présente les épaisseurs théoriques isothermes sur une pomme de terre frite théorique imperméable qui serait retirée d'un bain d'huile à différentes températures variant de la température ambiante à 180°C. L'épaisseur du film d'huile varie autant avec la température qu'avec la durée de l'égouttage. L'égouttage est associé à un facteur Q_{10} de 1.018. Le modèle de viscosité dynamique de l'huile en fonction de la température provient de Fasina and Colley (2008) :

$$\eta(T_K) = 10^{-3} \exp(0.656 \cdot T_K / (-254.8 + T_K)) \quad (2.8)$$

tandis que le modèle de densité de l'huile en fonction de la température provient de Bouchon and Pyle (2005b) :

$$\rho(T_K) = -0.64 \cdot T_K + 1101.1 \quad (2.9)$$

Tableau 2.7 : Épaisseur du film d'huile théorique à l'extrémité d'une pomme de terre frite (longueur de 80 mm) mise à égoutter de manière isotherme verticalement d'après l'Eq. (2.6) ($\beta=90^\circ$)

Temperature (°C)	Drainage time (s)						
	0	0.1	0.25	0.45	1	10	60
	Predicted oil film thickness according to Eq. (2.6) (μm)						
180	∞	671	424	316	212	67	27
140	∞	697	441	329	220	69	28
100	∞	865	547	407	273	87	35
60	∞	1222	773	576	386	122	49
20	∞	3666	2318	1728	1594	366	149

En considérant une épaisseur d'huile nécessaire de 230 μm pour imbiber la croûte (décrit sur la Figure 2.3), un excès d'huile serait conservé en surface pendant 1 seconde en cas d'égouttage verticale entre 180°C et 140°C (voir les cinétiques de refroidissement de Miranda et al. (2005)). En comparant ces temps aux cinétiques d'imbibition forcée (Figure 2.10), il apparaît que la dynamique d'imbibition forcée est plus importante que la dynamique de drainage même dans le cas d'un égouttage verticale du produit (favorable à l'égouttage). L'imprégnation en huile serait donc privilégiée par rapport à l'écoulement.

Une diminution de l'inclinaison lors de l'égouttage ralentirait encore les cinétiques de drainages. Dans le cas extrême d'un égouttage horizontal d'une frite ($\beta=0^\circ$), la face principale supérieure ne s'écoulerait pas tandis que la face inférieure s'égoutterait sans écoulement le long du produit. Un tel phénomène est pourtant commun lors du procédé de friture, les frites étant généralement orientées horizontalement dans le panier ou sur le tapis convoyeur. La partie 2.3.3.1.2 visera à décrire le mouillage des surfaces solides par un fluide dans ces conditions.

- **Cas de l'écoulement sur une surface présentant une rugosité**

L'ensemble des produits et les frites possèdent notamment une surface présentant des aspérités et donc une certaine rugosité (Bouchon and Pyle, 2004; Miranda and Aguilera, 2006; Vauvre et al., 2014). L'influence de la rugosité sur le drainage d'un liquide a été étudiée par Bornong (1964) sur des solides métalliques et par Seiwert et al. (2011b) sur des silicones. La Figure 2.14 présente la surface rugueuse modèle, les résultats et interprétations de Seiwert et al. (2011b) .

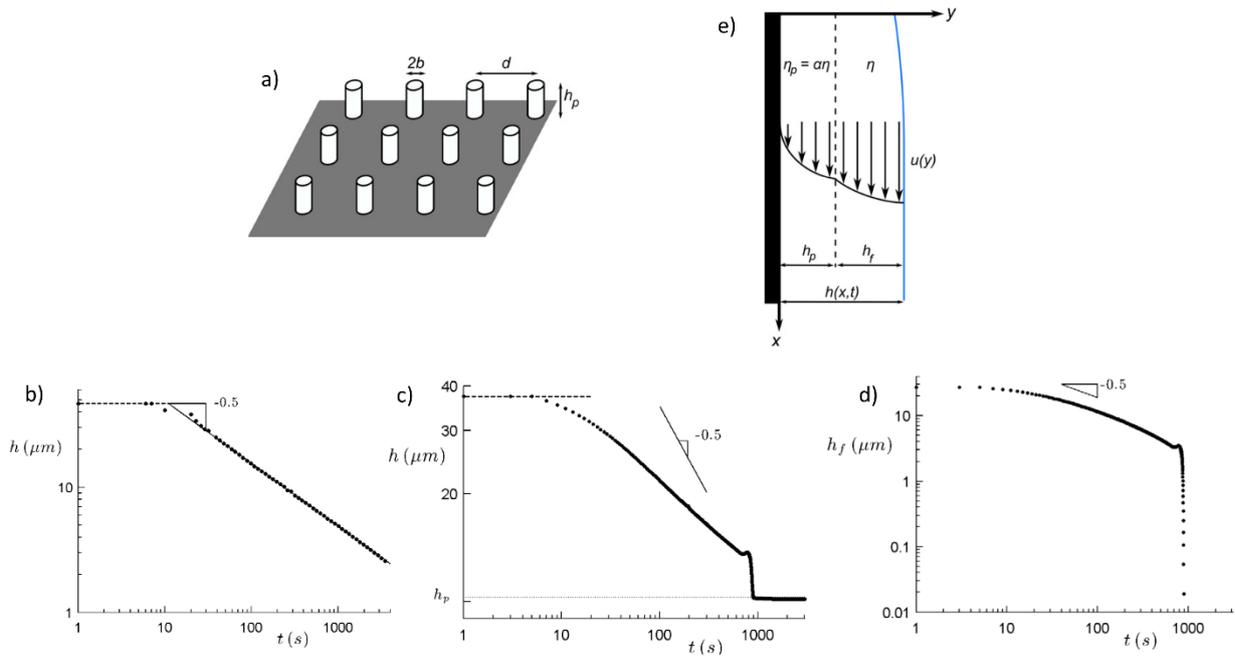


Figure 2.14 : Influence de la rugosité sur le drainage d'un film sur un solide.

(a) Surface texturée par des tubes de silicones d'hauteur h_p (entre 1 et 35 μm), de rayon b (1.5 μm) et espacés par une distance d (entre 10 et 20 μm), (b) évolution de l'épaisseur h du film de liquide dans le cas d'un écoulement vertical sur un solide lisse et (c) rugueux, (d) de l'épaisseur du film h_f au-dessus de la hauteur h_p . L'interprétation des cinétiques d'écoulement observées est présentée en (e) avec η la viscosité dynamique du fluide, η_p la viscosité du fluide multiplié par $\alpha > 1$ du fait de la rugosité et u la vitesse d'écoulement.

La cinétique observée dans la Figure 2.14b (écoulement sur un solide lisse) est linéaire en $t^{-1/2}$ comme prédit par l'Eq. (2.6) (amincissement de Reynolds). Dans le cas du solide rugueux, l'épaisseur du film diminue d'abord plus lentement, puis diminue brusquement vers 800 secondes et se stabilise à une épaisseur h_p pour laquelle la force visqueuse supplémentaire induite par la rugosité domine la force gravitaire. La Figure 2.14d présente la cinétique de l'épaisseur du film libre. Elle est d'abord ralentie comparativement à un amincissement de Reynolds puis s'accélère à partir d'une épaisseur critique proche de h_p . L'interprétation de ces cinétiques est présentée dans la Figure 2.14e. L'écoulement est représenté par deux films de liquide. Le premier film de liquide, piégé dans la rugosité, est considéré comme ayant une viscosité apparente $\alpha\eta$ supérieure à η avec α ayant pour expression (Hasimoto, 1959; Seiwert et al., 2011b) :

$$\alpha = 1 + \frac{4\pi}{\ln(d/b) - 1.31} \left(\frac{h_p}{d} \right)^2 \quad (2.10)$$

Le deuxième film de liquide, de viscosité η , s'écoule au-dessus du premier avec une vitesse c à l'interface :

$$c = \frac{\rho g h_p^2}{\alpha \eta} \quad (2.11)$$

Sans pour autant modéliser l'ensemble des phénomènes, les auteurs s'accordent pour conclure que i) la présence d'une rugosité modifie profondément l'écoulement sur un plan incliné (ralentissement puis accélération quand l'épaisseur du film s'approche de celle de la rugosité) et que ii) une épaisseur de film égale à l'épaisseur de la rugosité reste piégée sur le solide, $\delta(t = \infty) = h_p$. Dans le cadre de la friture, une rugosité existe à la surface de la pomme de terre frite où la première couche cellulaire est ouverte et vidée de son contenu. Le coating (remplissage des cellules par de l'amidon) permettrait de limiter cette rugosité (en plus de limiter les points d'entrée de l'huile) et de faciliter l'écoulement de l'huile sur le produit.

2.3.3.1.2. Prise en compte des phénomènes de tension superficielle et de la texture du produit

Le modèle (2.6) ne tient pas compte des phénomènes de tension superficielle et du mouillage du solide. Il en résulte une épaisseur infinie au démarrage et une épaisseur nulle aux temps longs. Toute l'huile pourrait donc être égouttée théoriquement. Même pour une frite parfaitement lisse, il n'en serait rien puisqu'un parallélépipède au repos ($\beta = 0$) présente une face horizontale qui ne peut être égouttée. De la même manière, l'huile dans un lit de frites s'écoule en cascade d'une frite à une autre. L'épaisseur statique du film qui en résulte peut être calculée déterminée à partir du bilan entre les forces de tension superficielle et le poids du film.

- **Goutte posée et flaque (surface horizontale)**

La transition entre goutte (sphère tronquée) et flaque (sphère aplatie écrasée par la pression hydrostatique) dépend de la longueur capillaire κ^{-1} définie par (de Gennes et al., 2004) :

$$\kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\gamma}{\rho g}} \quad (2.12)$$

où γ est la tension de surface fluide/air.

La surface est courbe (goutte) quand le rayon est plus petit que la longueur capillaire et plate autrement (Figure 2.15). La coalescence des gouttes conduit inexorablement à la formation de films ou flaques continus. La longueur capillaire est typiquement de 1.6 mm à 140°C et 1.9 mm à température ambiante pour l'huile. Le modèle de tension de surface en fonction de la température provient de Bouchon and Pyle (2005b) :

$$\gamma(T_K) = -8.98 \cdot 10^{-5} \cdot T_K + 5.88 \cdot 10^{-2} \quad (2.13)$$

La dimension caractéristique des frites est plus grande que la longueur capillaire et permet la création de films. L'épaisseur du film avec une forme de « pancake » est donnée par :

$$\delta = 2\kappa^{-1} \sin(\theta_E / 2) \quad (2.14)$$

avec θ_E l'angle de contact entre le solide, le fluide et l'air.

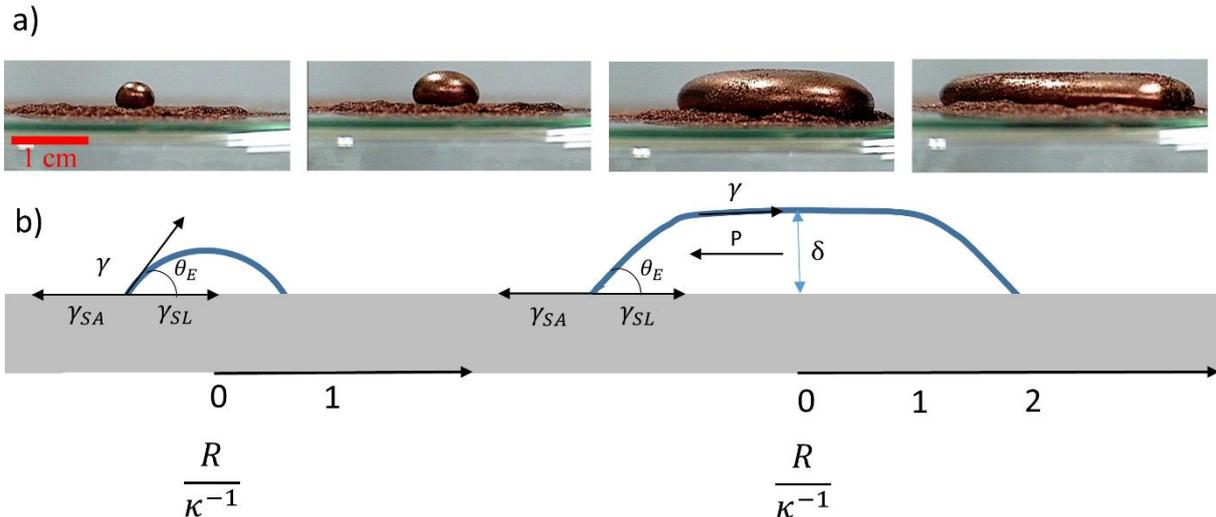


Figure 2.15 : Illustration du passage de la forme de goutte posée à la forme pancake quand le volume du liquide augmente (Chang et al., 2015)

(a) Interprétation en terme de longueur capillaire (de Gennes et al., 2004) (b) avec R le rayon de la goutte/flaque, γ_{SA} la tension de surface solide-air, γ_{SL} la tension de surface solide-liquide et P la pression hydrostatique.

Le Tableau 2.8 présente les longueurs capillaires et épaisseurs d'un film d'huile posé sur une frite imperméable de 8.5 mm de côté pour différentes températures. Quelle que soit la température, un excès d'huile peut être accumulé sur une surface horizontale de frite. La capacité d'accumulation d'huile en surface des frites augmente avec le refroidissement. En se refroidissant de 180°C à 20°C une surface horizontale de frite peut accumuler environ 30% d'huile en plus à sa surface. Cela signifie qu'en considérant un batch de frite en vrac en train de s'égoutter, les frites des couches inférieures auraient la possibilité de stocker une partie de l'huile en excès provenant des couches supérieures du vrac pendant l'égouttage et le refroidissement. Un égouttage à chaud permettrait de limiter la capacité des frites à stocker de l'huile en surface.

Tableau 2.8 : Longueurs capillaires de l'huile et épaisseur du film d'huile sur une frite de 8.5 mm d'épaisseur à différentes températures

Temperature (°C)	κ^{-1} (mm)	Predicted oil film thickness according to Eq. (2.14) (μm)
180	1.5	983
140	1.6	1060
100	1.7	1127
60	1.8	1187
20	1.9	1240

- **Film liquide entraîné par le déplacement d'un solide lisse (surface verticale)**

L'Eq. (2.6) prédit un film d'épaisseur nulle pour un liquide qui se déplace de bas en haut le long d'une surface solide. De plus pour un temps nul, l'épaisseur du film est considérée infinie (voir Tableau 2.7). Dans le cas où le solide sort du bain d'huile, un mince film liquide, de par sa viscosité, est entraîné à la même vitesse que le solide. Le film ainsi formé ne s'écoule pas librement et est supporté par le ménisque d'huile formé à la base de la partie encore immergée.

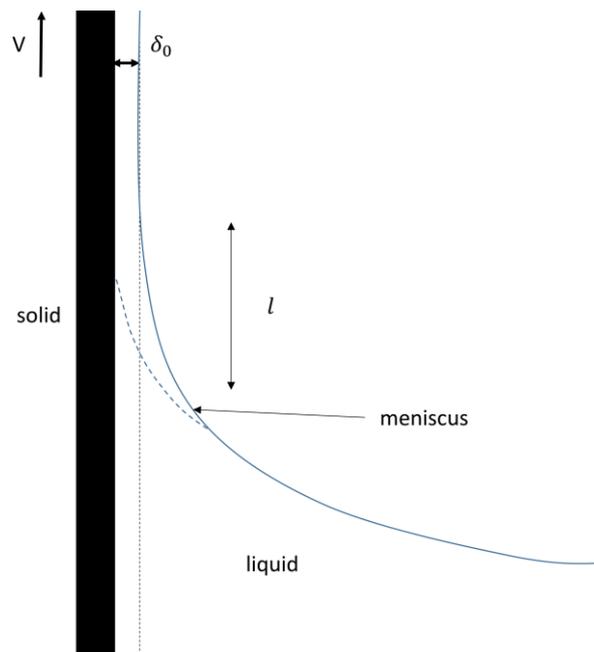


Figure.2.16 : Représentation du film de liquide d'épaisseur δ_0 dragué par le solide lors de sa remontée du bain. La hauteur du ménisque formé est indiquée par l .

L'épaisseur du film dépend du bilan entre les forces visqueuses et capillaires traduit par le nombre capillaire :

$$Ca = \frac{\eta V}{\gamma} \quad (2.15)$$

où V est la vitesse de remontée du solide.

L'épaisseur du film dynamique δ_0 est donnée par le modèle de Landau-Levitch-Derjaguin, pour des vitesses faibles et constantes de remontée du solide, V , $Ca > 10^{-3}$ (de Gennes et al., 2004) :

$$\delta_0 = \kappa^{-1} Ca^{1/2} \quad (2.16)$$

L'épaisseur dynamique du film subsiste tant qu'une partie du solide (frite) reste immergée ou jusqu'à ce que la surface de la frite soit placée à l'horizontale.

Le Tableau 2.9 présente les épaisseurs théoriques de film de liquide (huile) dragué lors de la remontée du solide (frite) à différentes vitesses V depuis un bain de trempage à 180°C (bain de friture).

Tableau 2.9 : Épaisseur du film d'huile charrié lors de la remontée d'une frite à différentes vitesses V depuis un bain d'huile à 180°C

V (cm·s ⁻¹)	Ca	Predicted oil film thickness according to Eq. (2.16) (μm)
1	0.0025	70
8	0.019	199
16	0.039	282
24	0.059	345
32	0.079	399

Une frite de 8 cm de long remontée en une seconde ($V = 8 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$) charrie donc une épaisseur de film d'environ 200 μm stable pendant cette remontée.

- **Cas du solide présentant une rugosité**

De même que la rugosité de la surface d'un solide modifie les cinétiques d'écoulement d'un liquide sur ce solide, elle modifie l'épaisseur du film entraîné par un solide remonté d'un bain de liquide. En utilisant le même produit modèle que Seiwert et al. (2011b) (voir Figure 2.14), Seiwert et al. (2011a) ont modélisé l'épaisseur du film remonté dans le cas d'un solide rugueux (voir Figure 2.17).

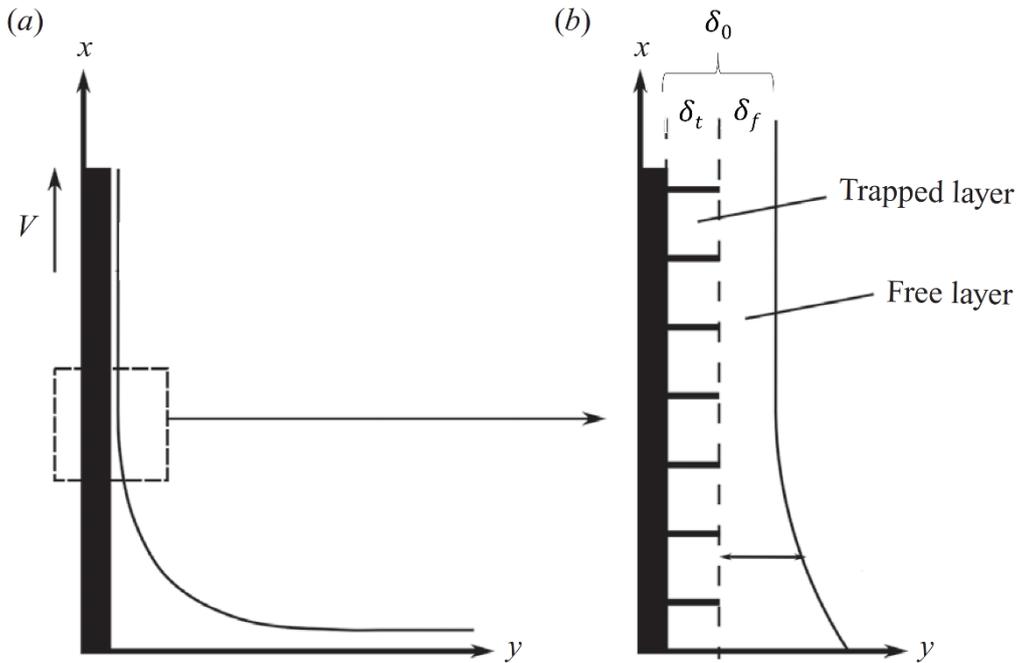


Figure 2.17 : Épaisseur d'un film de liquide lors de la remontée verticale d'un solide rugueux : (a) vue générale et (b) détail des deux couches de liquide (Seiwert et al., 2011a).

Deux films de liquide peuvent être considérés : le film piégé dans la rugosité et le film au-dessus de la rugosité. La rugosité modifie la viscosité apparente du film piégé qui passe d'une viscosité η à une viscosité $\alpha\eta$ (voir Eq. (2.10) pour l'expression de α) modifiant ainsi le nombre capillaire Ca (voir Eq. (2.15)) : l'épaisseur du film δ_f est donc :

$$\delta_t = \kappa^{-1} (\alpha Ca)^{1/2} \quad (2.17)$$

Concernant le film libre à la surface, sa hauteur est définie par Seiwert et al. (2011a) :

$$\delta_f = 1.36 \frac{\kappa^{-3}}{b^2} Ca^2 \quad (2.18)$$

La hauteur totale de film draguée δ_0 est ensuite déterminée en sommant δ_t et δ_f :

$$\delta_0 = 1.36 \frac{\kappa^{-3}}{b^2} Ca^2 + \kappa^{-1} (\alpha Ca)^{1/2} \quad (2.19)$$

L'Eq. (2.19) prouve que la rugosité d'une frite augmente la masse d'huile draguée lors du retrait de bain de friture.

Points à retenir sur l'écoulement de l'huile sous forme de film

1. Au moment du retrait du produit du bain d'huile, un film d'huile est dragué à la surface du produit à cause des forces visqueuses. La vitesse de remonté, la rugosité du produit, la viscosité de l'huile ainsi que sa tension de surface et sa densité contrôlent l'épaisseur du film. Dans des conditions de friture, pour un produit isolé, l'épaisseur attendue est comprise entre 150 et 400 μm .
2. L'écoulement de ce film d'huile suit une loi d'amincissement de Reynolds en cas de produit lisse. Ce régime d'écoulement est profondément modifié par la rugosité. De même, l'orientation du produit et les propriétés de l'huile (viscosité, densité) contrôlent la vitesse d'écoulement.
3. La dynamique d'écoulement semble bien inférieure à la dynamique de percolation de l'huile dans les produits frits en cas d'imbibition forcée
4. Une quantité importante d'huile peut être contenue sous forme de film (épaisseur jusqu'à 1200 μm) à la surface des produits frits orientés horizontalement.
5. Ces écoulements dans le cas d'un vrac de produits orientés de manière aléatoire n'ont jamais été étudiés mais les observations sur produits isolés laissent supposer qu'un vrac de produit i) maximise la quantité d'huile draguée, ii) ralentit le drainage de l'huile et iii) augmente la rétention de l'huile

2.3.3.1.3. Dynamique du détachement des gouttes

Une fois que le solide (frite) quitte le liquide (huile du bain de friture), le film de liquide s'écoule puis se casse de manière discrète sous la forme de gouttes. Les gouttes prennent une forme qui dépend de la section qui supporte la goutte et de l'angle de contact.

- **Goutte pendante sur une surface de géométrie et de mouillabilité arbitraire**

Sur une surface arbitraire, la forme de la goutte dépend de l'angle de contact et de la géométrie de la surface sur laquelle s'appuie la goutte. Des exemples de gouttes bidimensionnelles axisymétriques obtenues par simulation numérique sont présentés sur la Figure 2.18. L'augmentation du nombre de contact liquide/solide (comme dans un vrac de frites par exemple) favorise la création de ménisques supplémentaires et maximise la rétention de l'huile.

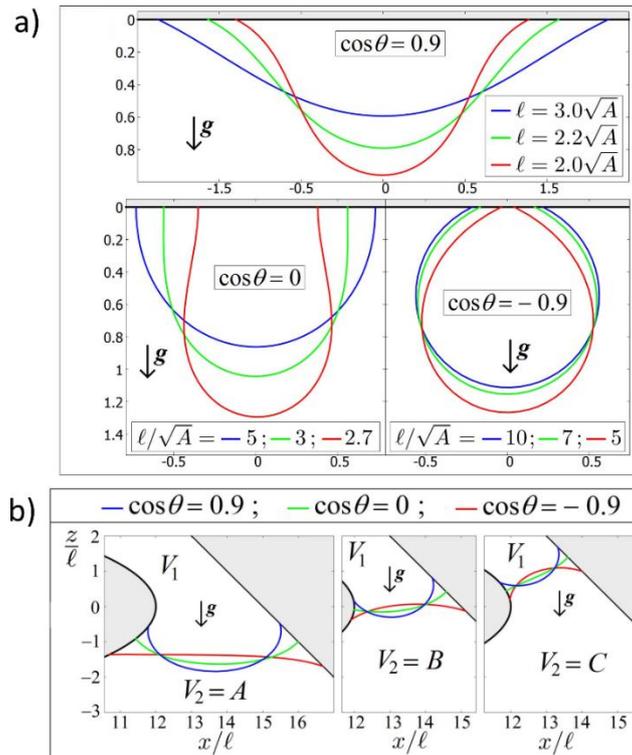


Figure 2.18 : Formes simulées de gouttes pendantes pour différentes configurations (Soligno et al., 2014).

- **Masse de décrochage des gouttes**

Contrairement à l'intuition, la masse de décrochage d'une goutte dépend de la tension de surface liquide/air et non de l'angle de contact ((Lee et al., 2008)). Comme le montre la goutte pendante à l'extrémité du capillaire représentée sur la Figure 2.19, la masse de décrochage est obtenue quand le poids de la goutte $(\rho_f - \rho_a)Vg$ équilibre la tension superficielle $2\pi r\gamma$.

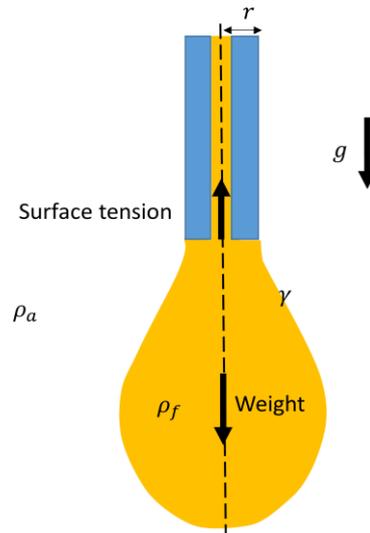


Figure 2.19 : Goutte pendante à l'équilibre depuis un capillaire.

Le bilan de force s'écrit :

$$(\rho_f - \rho_a)V_e g + 2\pi r \gamma = 0 \quad (2.20)$$

En négligeant la densité de l'air par rapport à la densité du liquide, on obtient la loi de Tate (Tate, 1864) :

$$M_e = \rho_f V_e = \frac{\gamma 2\pi r}{g} \quad (2.21)$$

Il ne s'agit que d'une approximation pour des vitesses de formations de gouttes faibles (Bailey, 1936). Pour des débits d'approvisionnement plus importants et des temps de formation plus courts, la masse de décrochage des gouttes dépend des temps de formation et de décrochage. Ce phénomène est appelé l'« effet hydrodynamique » (Lee et al., 2008). Une dépendance linéaire empirique a été mise en évidence par Brady and Brown (1954) :

$$M_r = M_e + 0.045\gamma\rho_f t^{-3/4} \quad (2.22)$$

Cette description a ensuite été généralisée par Kloubek (1975) sans pour autant en donner une interprétation physique :

$$M_r(t) = M_e + M_d = \frac{\gamma 2\pi r}{g} + k\gamma\rho_f t^{-3/4} \quad (2.23)$$

où k est un facteur de forme lié à la zone de décrochement. La correction de l'effet hydrodynamique (dans le cas de durée de formation de gouttes inférieure à 300 secondes) a été discutée par Miller et al. (1998), Jho and Burke (1983) et Kloubek (1975) mais reste une question ouverte (Lee et al., 2008).

L'interprétation de l'effet hydrodynamique donnée par Miller et al. (1992) est la suivante : la goutte qui atteint sa masse de décrochage M_e commence à se décrocher. Durant le temps de décrochage, une connexion persiste entre la zone d'approvisionnement du liquide et la goutte (voir Figure 2.20) qui permet de continuer à apporter une quantité de liquide supplémentaire à la goutte.

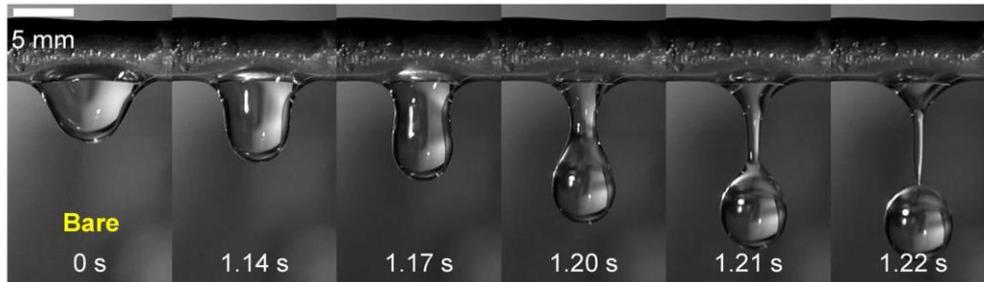


Figure 2.20 : Détachement d'une goutte d'eau sur un tube de cuivre (Seo et al., 2016).

L'importance du phénomène hydrodynamique est propre à chaque fluide (Lee et al., 2008). L'indice de tension de surface N_γ rend compte de l'importance de cet effet (Whitaker, 1976). Il est défini par :

$$N_\gamma = \frac{r\gamma\rho_f}{\eta^2} \quad (2.24)$$

L'effet hydrodynamique est négligeable pour des fluides dont l'indice de tension de surface est supérieur à 100 (Jho and Carreras, 1984).

- **Temps de formation et de décrochage d'une goutte**

Le temps de formation des gouttes peut être estimé à l'aide des Eqs. (2.16), (2.4) et (2.23). En prenant le cas d'une frite théorique imperméable de 8 cm de long et 11 mm d'épaisseur relevée verticalement à une vitesse de $8 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ depuis un bain d'huile à 180°C , l'épaisseur initiale du film autour de la frite est d'environ $200 \mu\text{m}$. En considérant que les quatre faces de la frite alimentent une goutte à l'extrémité inférieure de la frite, 9 gouttes peuvent être formées en 120 secondes. Les temps successifs de décrochage des gouttes sont de 0.4697 s, 0.94 s, 1.43 s, 2.2 s, 3.5 s, 6.1 s, 11.6 s, 27.5 s et 117 s.

Le temps nécessaire pour décrocher les deux premières gouttes (environ une seconde) est semblable au temps de remplissage la première couche cellulaire qui stocke la majorité de l'huile (voir Figure 2.10). Il est donc envisageable qu'aucun égouttage ne soit observé car le film d'huile aura été plus rapidement absorbé par la frite.

2.3.3.2. Conclusion sur l'égouttage

Le Tableau 2.10 résume l'ensemble des modèles et descriptions statiques et dynamiques disponibles concernant l'évolution du film d'huile en surface d'une frite qui serait imperméable. Les modèles simples sur solide lisse peuvent être complexifiés en tenant compte de la rugosité du produit. Les modèles disponibles concernent les écoulements de solides isolés. Les descriptions dans le cas d'un amas de solide en vrac sont presque inexistantes.

Tableau 2.10 : Modèles disponibles pour décrire le film d'huile autour d'une frite durant la période post-friture : retrait du bain, égouttage, refroidissement

Case	Sample	Inclination (β)	Available model for thickness oil film		Ref.
Wetting of fry by oil removed from oil bath	Isolated	90°	Smooth surface	$\delta_0 = \kappa^{-1}Ca^{1/2}$	[1]
			Rough surface	$\delta_0 = 1.36 \frac{\kappa^{-3}}{b^2} Ca^2 + \kappa^{-1}(\alpha Ca)^{1/2}$	[2-3]
	Bulk	-	-		-
Drainage of a oil on inclined French fry (without imbibition)	Isolated	0°-90°	Smooth surface	$\delta(x, t) = \sqrt{\frac{\eta x}{\rho g \sin \beta t}}$	[1]
			Rough surface	$\delta(\infty) = h$	[4]
	Bulk	-	-		-
Wetting of horizontal French fry by oil	Isolated	0°	$\delta = 2\kappa^{-1} \sin(\theta_E/2)$		[1]
	Bulk	-	-		-
Dripping	Isolated	90°	$M_r(t) = \frac{\gamma 2\pi r}{g} + k\gamma\rho_f t^{-3/4}$		[5]
	Bulk	-	Drop shape		[6]

[1] (de Gennes et al., 2004), [2] (Seiwert et al., 2011a), [3] (Hasimoto, 1959), [4] (Seiwert et al., 2011b) [5] (Kloubek, 1975), [6] (Soligno et al., 2014)

2.4. La thermo-oxydation de l'huile en cours de friture

Dans les procédés de friture, l'huile est non seulement le fluide caloporteur qui transfère la chaleur au produit mais aussi un ingrédient parce qu'elle est charriée avec le produit et absorbée avec celui-ci. Quand elle est exposée à l'oxygène de l'air, l'huile s'oxyde et ce à tous les stades du procédé et du stockage des produits frits : lors du stockage de l'huile entre les cycles de production, lors de la montée et maintien en température, lors de la friture, lors du retrait du produit, lors du conditionnement et stockage des produits frits. L'exposition combinée à l'oxygène et aux hautes températures des triacylglycérols permet l'amorçage des réactions d'oxydation par auto-oxydation sans nécessité d'une activation par la lumière (photo-oxydation) ou les métaux (Przybylski and Eskin, 1988). Les hydroperoxydes, leur production, leur accumulation contrôlent le vieillissement de l'huile au cours des cycles de production et finalement dans le produit final. Pour des pommes de terre frites, le produit est consommé avant que le produit ne soit lui-même oxydé. Il en est de même pour les produits pré-frits congelés, pour lesquels les basses températures protègent d'une oxydation additionnelle. Pour les procédés batch, l'accumulation de produits d'oxydation entraîne la production de composés volatiles odorants (aldéhydes, acides carboxyliques) et de composés polymères qui participent à l'encrassement des friteuses.

Cette partie fait le point sur la compréhension des mécanismes, la capacité à les prédire et à les contrôler en fonction de la composition, de la température et des conditions d'oxygénation. Des questions similaires existent dans le domaine de la science des matériaux et ont donné des réponses technologiques innovantes pour la conception raisonnée de matériaux à durée de vie contrôlée. L'analogie avec les conditions de mise en forme des polymères thermoplastiques et les conditions de friture sera donc mise en avant. Il s'agit notamment de réutiliser les apports de ce domaine sur la compréhension des couplages entre transferts, transport et réactions d'oxydation.

2.4.1. Les mécanismes radicalaires d'oxydation des triacylglycérols

2.4.1.1. Les travaux clés et liens avec la problématique d'ingénierie

Les mécanismes radicalaires d'oxydation ont fait l'objet d'une littérature abondante et ancienne, qui est utilisée dans de nombreux domaines d'applications : vieillissement cellulaire, auto-oxydation des corps gras, durée de vie des matériaux, etc. Suivant le domaine d'application, plusieurs conséquences ont été regardées : la production de radicaux responsables de la co-oxydation de substances d'intérêt, la production de composés scissions responsables soit de composés volatiles malodorants ou toxiques (Choe and Min, 2007), soit – à terme – de la perte de propriétés mécaniques des matériaux pouvant aller jusqu'à leur rupture (Wright, 2001; Ben Hassine et al., 2014).

Le rancissement des corps gras soumis à l'air et la lumière et ses conséquences comme la production des aldéhydes et alcools sont rapportés par Hepburn (1909). La grande labilité des protons localisés en position α des doubles liaisons fait des esters des acides gras insaturés (éthyle oléate et linoléate) le modèle de prédilection pour étudier le mécanisme de réaction en chaîne. Bolland and Gee (1946a, 1946b) en proposent les premières descriptions détaillées avant de les étendre à la réticulation contrôlée des polyisoprènes (caoutchouc synthétique) (Bolland and ten Have, 1949). Ces travaux ont été poursuivis par deux groupes de recherche : le groupe de François Gugumus à la Ciba de Bâle et le groupe de Jacques Verdu à l'ENSAM ParisTech. Ces deux auteurs ont à eux seuls publié respectivement, 99 articles (ISI Thomson Reuters, 2018b), et 130 articles (ISI Thomson Reuters, 2018a) sur le vieillissement oxydatif dont 12 et 66 dédiés spécifiquement à la modélisation des réactions ou de leurs conséquences. Comparativement, les travaux dans le domaine alimentaire sont plus qualitatifs. Les revues d'articles (environ 9000) rapportent majoritairement des études d'évaluation sanitaire des huiles pendant le stockage (par exemple : (Gertz et al., 2014)) ou après plusieurs cycles de friture (par exemple : (Totani et al., 2012)). Les mécanismes moléculaires eux-mêmes font l'objet d'une littérature fournie, mais elle-aussi associée à un petit nombre d'équipes en Russie et aux USA, essentiellement. Les travaux génériques de Porter au laboratoire Paul Gross de l'université Duke de Durham (Fridovich and Porter, 1981; Porter et al., 1995; Schneider et al., 2008), de Denisov à l'IPCP de l'Académie Russe des sciences de Chernogolovka (Zolotova and Denisov, 1971; Denisov, 1973; Shilov and Denisov, 1974; Denisov and B., 2005) ainsi les travaux sur les corps gras de Frankel à UC Davis (Frankel, 1983, 1984, 2005) font autorité.

Dans une logique d'ingénierie des procédés de friture (distribution, puissance, température des éléments chauffants, écoulements de l'huile et de l'air, volumes du bain, surfaces d'échange...) et de formulation raisonnée des huiles de friture, les modèles mathématiques de thermo-oxydation doivent permettre au moins d'associer les composés d'oxydation primaires (hydroperoxydes) et secondaires (aldéhydes et alcools principalement) aux temps de séjour et à la cinétique de dissolution de l'oxygène aux températures élevées. À la différence du domaine des polymères, peu de modèles quantitatifs ont été proposés (3 seulement concernant les lipides contre plus de 400 articles traitant de modélisation dans le domaine des polymères et résines). Certains modèles sont présentés sur le Tableau 2.11. On notera que les approches corrélatives entre l'accumulation des produits d'oxydation et la composition initiale des huiles ne sont pas mentionnées.

Tableau 2.11 : Listes de modèles couplés d'oxydation des molécules insaturées dans le domaine alimentaire et dans le domaine des polymères et résines.

Field	Sample	Coupling					Ref.
		Temperature	Antioxidant activity	Oxygen mass transfer	Sample geometry	Sample composition	
Lipids	FA	✓		✓			Takahashi et al. (2000)
	UFE	✓				✓	Richaud et al. (2012)
	TG	✓		✓	✓	✓	Patsioura et al. (2017)
Polymer and resin	NR	✓					Tobolsky et al. (1950)
	LDPE			✓			Audouin et al. (1994)
	PP	✓					Audouin et al. (1995)
	PP				✓		Gugumus (1998)
	PP	✓	✓				Gugumus (1999)
	PP	✓					Achimsky et al. (1999)
	PP		✓				Gugumus (2000)
	PE		✓				Gugumus (2002a)
	PE	✓	✓				Gugumus (2002b)
	PP				✓		Fayolle et al. (2002)
	PE			✓			Gugumus (2006)
	IR, BR			✓			Verdu et al. (2006)
	PP			✓			Richaud et al. (2006)
	BR	✓		✓	✓		Coquillat et al. (2007)
	PP		✓				Richaud et al. (2008)
PDCPD	✓					Richaud et al. (2014)	

NR : natural rubber ; LDPE : low density polyethylene ; PP : polypropylene ; FA : fatty acid ; PE : polyethylene ; IR : isoprene rubber ; BR : butadiene rubber ; UFE : unsaturated fatty ester ; PDCPD : polydicyclopentadiene ; TG : triacylglycerol

Les modèles les plus avancés confirment le caractère limitant de la cinétique de dissolution d'oxygène et donc la distribution hétérogène de l'oxygène dans le bain de friture (Gerde et al., 2011; Totani et al., 2012; Patsioura et al., 2017). Les conséquences sur la distribution des espèces intermédiaires ne sont pas connues tout comme le rôle de zones froides et des éléments chauffants. Une première interprétation de la ségrégation des espèces intermédiaires, les hydroperoxydes, notés LOOH, en fonction de leur lieu de production et d'accumulation est présentée sur la Figure 2.21.

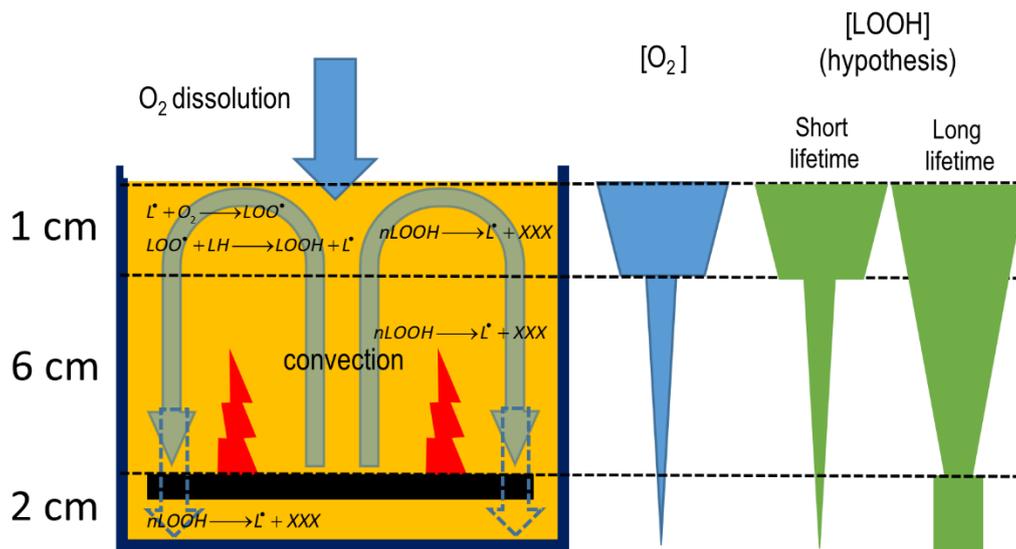


Figure 2.21 : Ségrégation des réactions d'oxydation et distribution du dioxygène et des hydroperoxydes dans une friteuse à zone froide.

A ce stade, ni les vitesses de transport par advection, ni les durées de vie des différents hydroperoxydes ne sont connues et seulement des scénarios hypothétiques peuvent être proposés. Les parties suivantes discutent les grandes lignes de chacun de ces scénarios à partir des mécanismes détaillés généralement admis

2.4.1.2. Le mécanisme général d'auto-oxydation de l'huile

- **Vue générale**

L'auto-oxydation de l'huile est un mécanisme complexe essentiellement exothermique (spontané) en présence d'oxygène qui est initié et propagé en chaîne via un composé intermédiaire : les hydroperoxydes, notés LOOH. Ils sont produits essentiellement à partir des acides gras insaturés. Les énergies d'abstraction des principaux protons labiles (groupes allyles) sont comparées sur la Figure 2.22 ; cette même énergie est de $418 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ pour un proton aliphatique (Choe and Min, 2007).

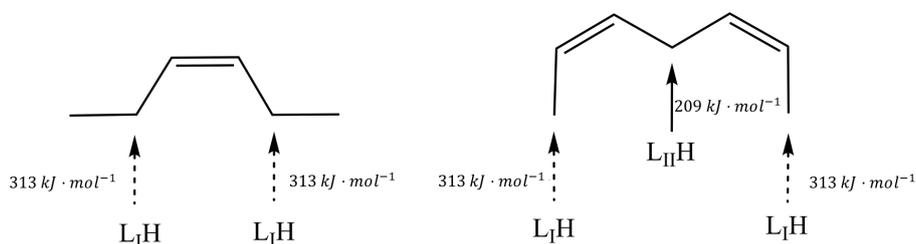


Figure 2.22 : Présentation des protons labiles L_1H (allylique) et $L_{11}H$ –bi-allylique) dans le cas d'acides gras mono et bi-insaturés et énergie nécessaire à l'arrachement des protons labiles (Choe and Min, 2007)

Le Tableau 2.12 présente la composition typique des huiles de friture utilisées en Europe et les quantités de protons labiles. Les quantités de protons labiles sont déterminées à partir des concentrations

en acides gras insaturés et une matrice de conversion $N_{(L_I H, L_{II} H)}$ qui contient le nombre de protons labiles mono et bi-allylique pouvant être arraché chaque acide gras (voir Figure 2.22) :

$$\begin{bmatrix} L_I H \\ L_{II} H \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} [C16:1]_0 \\ [C18:1]_0 \\ [C18:2]_0 \\ [C18:3]_0 \end{bmatrix} \quad (2.25)$$

Pour chaque proton labile, un hydroperoxyde peut être formé. Ceci explique la formation des dihydroperoxydes pouvant se cycliser, notamment pour les acides gras polyinsaturés (Fukuzumi et al., 1965). Pour avoir accès à l'oxydabilité d'une huile, il faut néanmoins tenir compte de la réactivité relative des protons (voir Figure 2.22) en considérant une réactivité de 1 pour le proton bi-allylique et de 2/3 pour le proton mono-allylique la réactivité relative d'une huile R_{oil} est déterminée par :

$$R_{oil} = \begin{bmatrix} 2/3 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} L_I H \\ L_{II} H \end{bmatrix} \quad (2.26)$$

Tableau 2.12 : Composition typique d'huile de friture (d'après Kamal-Eldin and Andersson (1997)) et réactivité relatives

Oil	[C16:1]	[C18:1]	[C18:2]	[C18:3]	L _I H	L _{II} H	Relative reactivity
SO	0.04	1.19	2.01	0	3.24	2.01	4.17
HOSO	0	2.52	0.36	0	2.88	0.36	2.28
PO	0	1.37	0.34	0.014	1.72	0.36	1.51
RO	0.012	2.12	0.76	0.41	3.3	1.58	3.78

SO : sunflower oil ; HOSO : high oleic sunflower oil ; PO : palm oil ; RO : rapeseed oil ; concentration in $mol_{FA} \cdot kg_{oil}^{-1}$

Les réactivités relatives sont bien en accord avec les stabilités des différentes huiles décrites dans la littérature (Gharby et al., 2014) : l'huile de palme peu insaturée est la moins réactive. Les réactivités relatives peuvent néanmoins varier au cours de l'oxydation et des réarrangements électroniques au niveau des insaturations (perte de sites allyliques par conjugaison par exemple). L'arrachement des protons labiles et l'addition d'oxygène conduisent à la formation d'hydroperoxydes. Ces composés sont eux-mêmes instables avec la température et produisent par rupture homolytique des radicaux qui permettront leur régénération en présence d'oxygène. Il est important de comprendre que c'est la même fonction hydroperoxyde qui est régénérée mais qu'elle est issue à partir d'un autre acide gras. Ainsi, en partant d'un petit nombre d'espèces chimiques (les différents triacylglycérols), l'oxydation va conduire à une large collection d'espèces plus ou moins réactives, qui conduiront finalement à des composés stables de scission (composés possiblement volatiles et odorants), des

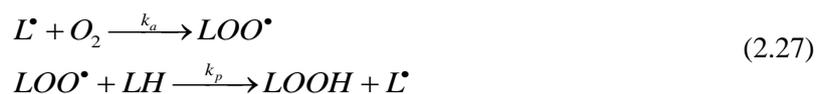
composés polymérisés (gommes plus ou moins odorantes responsables de l'encrassement et de l'augmentation de la viscosité de l'huile) ou cyclisés (composés colorés potentiellement toxiques).

- **La méthode des bilans par fonctions chimiques et valence libre**

Il est très difficile d'envisager une description moléculaire des réactions d'oxydation au sens de la théorie des collisions car i) il s'agit d'un mécanisme stochastique mettant en jeu une grande variété de composés qui ont pu entrer plusieurs fois dans la boucle de propagation ; ii) les composés radicalaires ont des durées si brèves que plusieurs mécanismes ou réarrangements peuvent se produire aléatoirement ; iii) les liaisons hydrogènes peuvent conduire à des mécanismes de cage ; iv) un même triacylglycérol porte trois acides gras, chacun s'il est insaturé, pouvant participer au mécanisme de propagation et v) une même molécule ou même acides gras peut porter plusieurs fonctions chimiques (ex. aldéhyde et hydroperoxyde, hydroperoxyde et diène conjugué (Guillén and Ruiz, 2004; Guillen and Goicoechea, 2007)).

La complexité apparente peut être réduite en appliquant des bilans par fonction chimique, indépendamment des molécules qui supportent les fonctions (par exemple un triacylglycérol initial ou déjà oxydé). Les modèles développés dans le domaine des sciences des polymères ont accepté naturellement cette description. Elle est consistante avec l'approximation de Flory des interactions entre chaînes des polymères : au-delà de la longueur de persistance, les interactions intramoléculaires sont aussi probables que les interactions intermoléculaires. Pour des molécules plus courtes, elle requiert une autre justification. La décomposition des hydroperoxydes conduit en cascade à l'apparition de radicaux alcoxyles, peroxydes puis alkyles (voir Figure 2.23) tout en conservant la valence libre. Elle ne sera perdue que quand deux molécules ayant une valence libre réagiront ensemble. En d'autres termes, tout modèle conservant la valence libre totale vérifiera la loi d'action de masse et pourra potentiellement être utilisé pour prédire les réactions d'oxydation en champ moyen.

La conservation de la valence et le mécanisme radicalaire en chaîne sont résumés par la succession de deux réactions très rapides : l'addition d'oxygène sur un radical alkyle suivie de l'arrachement d'un proton labile d'un site mono ou bi-allylique d'un autre acide gras à partir du radical hydroperoxyde précédemment formé (Verdu, 2012b) :



Dans les phases condensées, la valence libre se transporte de molécules sans recourir à des déplacements moléculaires importants. L'oxygène moléculaire s'accumule dans le bain d'huile sous forme « chimique » (LOOH) et non plus sous forme dissoute. La régénération du radical alkyle traduit le mécanisme en chaîne autocatalysé. La valence libre accumulée sera modulée par la décomposition

des hydroperoxydes mono ou bimoléculaires (augmentation) et réduite par les réactions des terminaisons (scission, rétroaldolisation, tautomérisation, cyclisation et polymérisation).

Patsioura et al. (2017) suggèrent que le bilan de valence libre doit être établi à partir d'un dénombrement des sites allyliques (voir Tableau 2.12) : notés L_I (mono-allylique) et L_{II} (bi-allylique), de manière à prendre en compte la composition des huiles. Cette description est résumée sur la Figure 2.23. Dans le cas d'un acide gras mono-insaturé (acide oléique par exemple), il existe deux sites mono-allyliques mais un seul proton (noté $L_I H$) peut être arraché (transfert d'une valence libre). Dans le cas d'un acide gras bi-insaturé (acide linoléique par exemple), il y a deux sites mono-allyliques et un site bi-allylique entre les deux insaturations. Deux protons ($L_{II} H$ et $L_I H$ ou deux $L_I H$) peuvent être facilement arrachés depuis un site mono-allylique. En remarquant que la réactivité d'une réaction chimique dépend des concentrations des réactants et non des produits, il est aisé d'imaginer qu'un schéma général peut être établi pour prédire l'apparition des principaux composés secondaires d'oxydation : composés volatiles (composés carbonylés, alcools, acides carboxyliques) ou polymérisés de haut poids moléculaires.

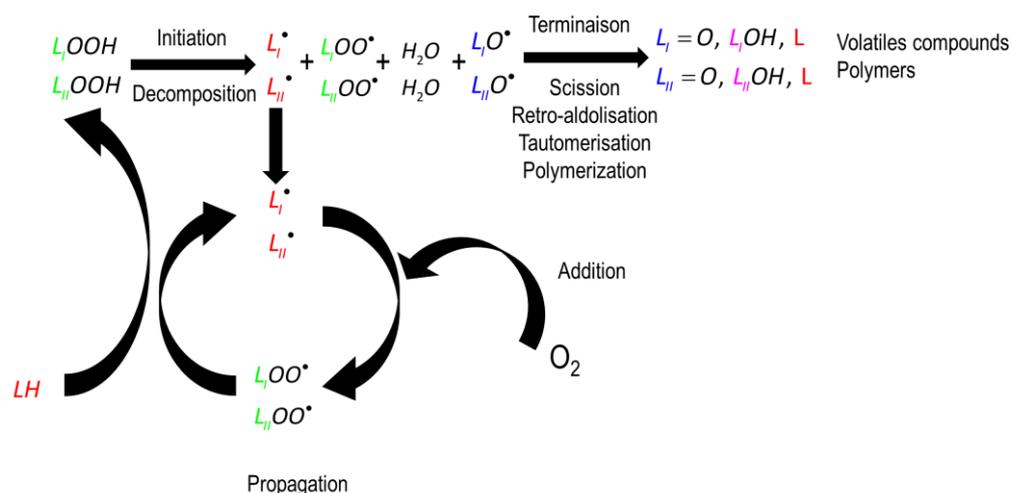
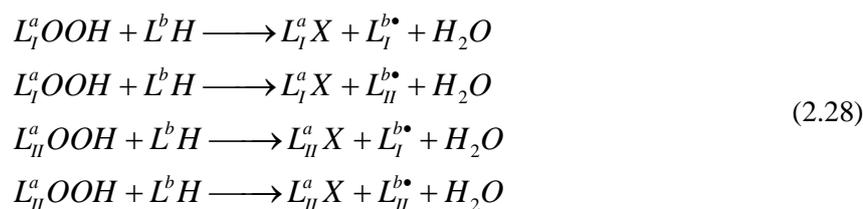


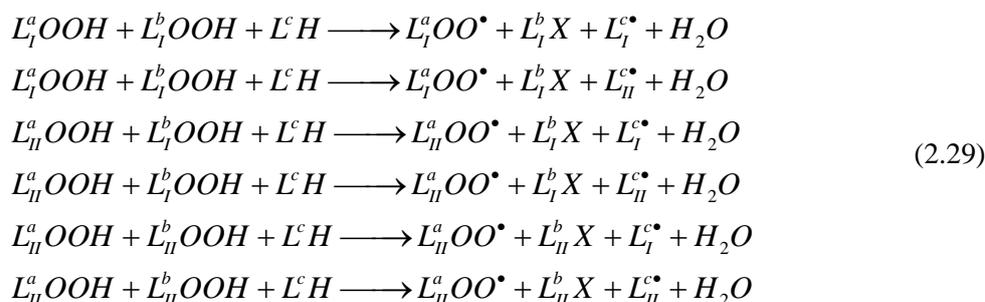
Figure 2.23 : Mécanisme général d'oxydation.

- **La filiation des espèces radicalaires**

À l'aide de modélisations stochastiques, la Figure 2.23 permet d'envisager de préserver la filiation des premières espèces radicalaires et de comprendre l'origine des différents radicaux et types de composés volatiles produits par scission. Cette possibilité est illustrée à partir de la décomposition des hydroperoxydes simples (les dihydroperoxydes ne sont pas explicitement considérés). Les réactions s'écrivent à l'aide de quatre combinaisons pour une huile constituée d'un mélange d'acides oléiques et linoléiques (exemple : huile de tournesol) pour une décomposition monomoléculaire :



et de six combinaisons réactives dans le cas d'une décomposition bimoléculaire :



où LX représente les produits autres que les radicaux alkyles et peroxydes.

De même, en multipliant le nombre de site allylique par n , le nombre de réactions de propagation possible est multiplié par n^2 (Verdu, 2012b). Le même principe de filiation peut être appliqué aux réactions de terminaisons mais au prix d'une grande complexité. Le regroupement des sites réactifs reste une solution générale, dont les détails et niveaux de raffinements dépendent du niveau de filiation attendu. Les mécanismes réactionnels détaillés ci-après montrent comment de tels modèles peuvent être construits. Il est important de noter à ce stade que si les constantes de réaction ne peuvent pas être déterminées indépendamment, le modèle sera nécessairement agrégé pour permettre son identification. Il existe une relation explicite entre les espèces stables mesurables (sans valence libre) et les capacités d'identification des schémas réactionnels (dans le cas d'alternatives) et des constantes de réactions associées.

Points à retenir sur le mécanisme général d'oxydation des lipides

1. L'oxydation est un mécanisme radicalaire complexe de dégradation des huiles en présence d'oxygène qui est accéléré par les fortes températures
2. La décomposition des hydroperoxydes produit les premiers radicaux libres capables d'arracher les protons labiles en position α des insaturations des triacylglycérols constitutifs des huiles et une molécule d'oxygène peut s'additionner sur les radicaux alkyles ainsi produits
3. La description moléculaire du mécanisme étant difficile, la description par fonction chimique semble être la voie la plus intéressante pour prédire les cinétiques d'oxydation. Cette description est d'ailleurs couramment admise et utilisée dans les modèles prédictifs d'oxydation des polymères et résines.

2.4.2. Mécanisme réactionnel détaillé : hypothèses et limites

Les équations précédentes ne sont pas suffisantes pour valider un modèle cinétique parce qu'elles ne font pas apparaître assez d'espèces stables mesurables, dont l'accumulation ou la disparition peuvent témoigner des voies oxydatives suivies et des stratégies d'identification des constantes de réactions. On considèrera dans un premier temps qu'il y a un découplage total des mécanismes de dissolution de l'oxygène, de transport et des réactions chimiques.

2.4.2.1. Décomposition des hydroperoxydes

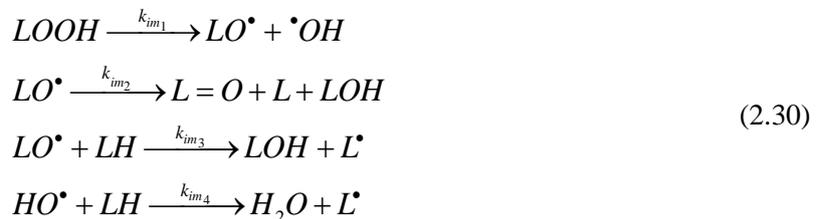
La décomposition des hydroperoxydes par scission homolytique de la liaison LO-OH (énergie de liaison comprise entre 100-160 kJ·mol⁻¹ (Schaich, 2013)) est la principale source de radicaux libres alkyles, alcoxyles et peroxydes qui initient l'oxydation (Tobolsky et al., 1950; Richaud et al., 2007; Schaich, 2013). La décomposition peut être induite par la chaleur, la présence d'UV ou de métaux (Schaich, 2013). La décomposition thermique des hydroperoxydes est significative à partir de 60°C (Thomas, 1965; Shlyapnikov et al., 1996). Le mécanisme de décomposition des hydroperoxydes et l'ordre de réaction sont très discutés dans la littérature (voir Tableau 2.13).

Tableau 2.13 : Ordre de réaction de la décomposition thermique des hydroperoxydes selon la molécule, la température de décomposition et la concentration en hydroperoxydes

Hydroperoxydes	Temperature (°C)	Concentration (mol·L ⁻¹)	Reaction order	Ref.
Oleic acid Methyl oleate Ethyl oleate	70-140	0.322	1	(Hatate et al., 1989)
Methyl oleate	80	0.437	1	(Privett, 1959)
Trioleil	100-120	0.023-0.069	1	(Kawano et al., 1989)
1 : 4-dimethyl cyclohexane hydroperoxide	120	< 0.03	1	(Stannett and Mesrobian, 1950)
		> 1.9	2	
1-methylcyclohexene hydroperoxide	65	< 0.01	1	(Bateman et al., 1953)
		> 0.01	2	
Tetralin hydroperoxide	75	< 0.01	1	
		> 0.01	2	
Rapeseed oil	70	0.14	1.4	(Erkilla et al., 1978)
	100		1.1	
	110		1	
Tetralin hydroperoxide	120-170	0.015-0.12	1	(Thomas, 1955)
2,4,4-trimethylpentyl-2 hydroperoxide				
n-octyl hydroperoxide				
Cyclohexenyl hydroperoxide	80	0.83-0.94	1.5-2	(Bateman and Hughes, 1952)
Tert-butyl hydroperoxide	150-170	0.12-1.9	1	(Bell et al., 1951)
1 : 4-dimethyl cyclohexane hydroperoxide	85	1.09	2	(Stannett et al., 1957)
	120	0.03 – 2	1	
Butyl oleate	60-120	0.16	1	(Pokorny et al., 1976)
Soybean oil	100-180	0.09	1	(Shin and Kim, 1985)
Sunflower oil	140-180	0.005-0.15	2	(Patsioura et al., 2017)

- **L'hypothèse monomoléculaire**

L'initiation peut se réaliser par une décomposition monomoléculaire des hydroperoxydes (Tobolsky et al., 1950; Richaud et al., 2007) et différentes réactions branchées conduisent à la production de radicaux alkyles et ainsi que des alcools et des composés carbonylés. Le modèle classique proposé est le suivant :

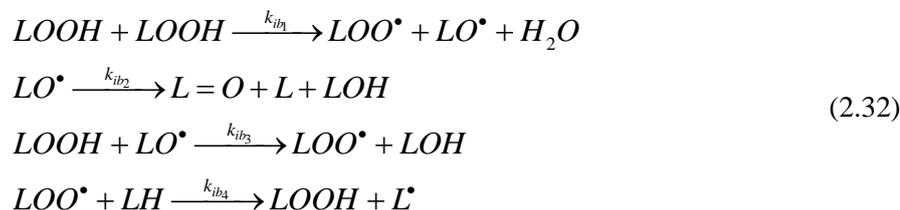


L'ensemble de ces réactions est équivalent à :



- **L'hypothèse bimoléculaire**

L'initiation peut également se produire selon une décomposition bimoléculaire des hydroperoxydes (Tobolsky et al., 1950; Richaud et al., 2007; Patsioura et al., 2017) :



L'ensemble de ces réactions est équivalent à :



Le mécanisme bimoléculaire met en jeu des interactions hydrogènes entre deux hydroperoxydes et un phénomène de cage formant un dimère avant la décomposition (Śliwiok et al., 1974; Hiatt and McCarrick, 1975).

- **Effet de la température sur l'ordre de la décomposition des hydroperoxydes**

Il est rapporté que la concentration en hydroperoxydes et la température de décomposition orientent le mécanisme. Les faibles concentrations diminueraient la possibilité de former des dimères par liaison hydrogène et favoriseraient le mécanisme monomoléculaire. De même, les fortes températures favoriseraient les décompositions monomoléculaires (Verdu, 2012b). Le choix strict d'un modèle chimique de décomposition reste cependant difficile et les deux schémas réactionnels peuvent coexister (Verdu, 2012a).

- **La difficulté d'identifier expérimentalement l'ordre des réactions de décomposition**

La Figure 2.24 illustre la difficulté à discriminer le mécanisme réactionnel de décomposition des hydroperoxydes. Les cinétiques présentées correspondent à trois scénarios différents :

- réaction d'ordre un pour une seule population d'hydroperoxydes d'acide gras avec $C(t) = C_0 \exp(-kt)$,
- réaction d'ordre un pour deux populations d'hydroperoxydes, mono et bi-insaturés, réagissant selon leur propre constante de réactions k_1 et k_2 (Morales and Przybylski, 2000) avec $C(t) = C_0^{(1)} \exp(-k_1 t) + C_0^{(2)} \exp(-k_2 t)$
- réaction d'ordre deux pour une population d'hydroperoxydes d'acides gras avec

$$C(t) = \frac{C_0}{C_0 + kt}$$

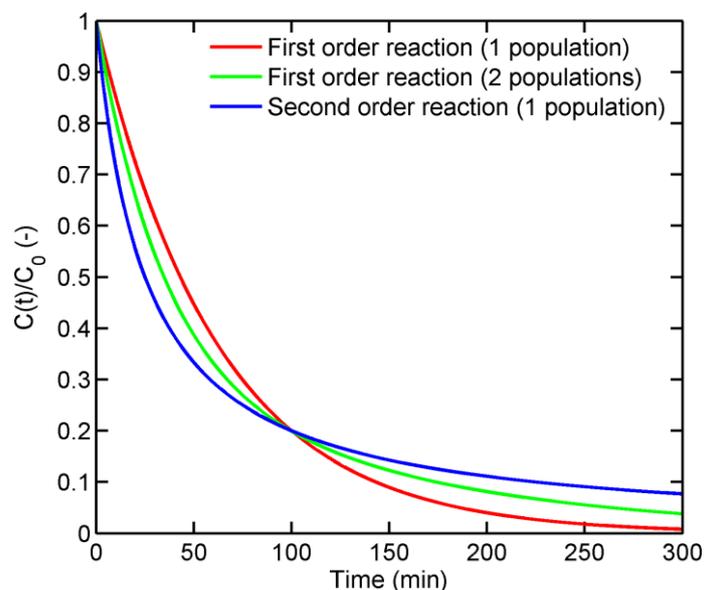


Figure 2.24 : comparaison des cinétiques relatives de concentrations en LOOH selon trois scénarios de décomposition des LOOH.

2.4.2.2. Le réarrangement des radicaux alkyles et la typologie des hydroperoxydes

Selon le degré d'insaturations des esters d'acides gras (mono ou bi-insaturé) et le site allylique d'arrachement du proton (dans le cas d'un acide gras linoléique bi-insaturé) et la température d'oxydation, différents isomères d'hydroperoxydes peuvent être produits. Les proportions de chaque isomère d'hydroperoxyde produit entre 25°C et 95°C ont été déterminées par Frankel et al. (1984) dans le cas de l'acide oléique (Figure 2.25) et par Frankel et al. (1982) dans le cas de l'acide linoléique (Figure 2.26).

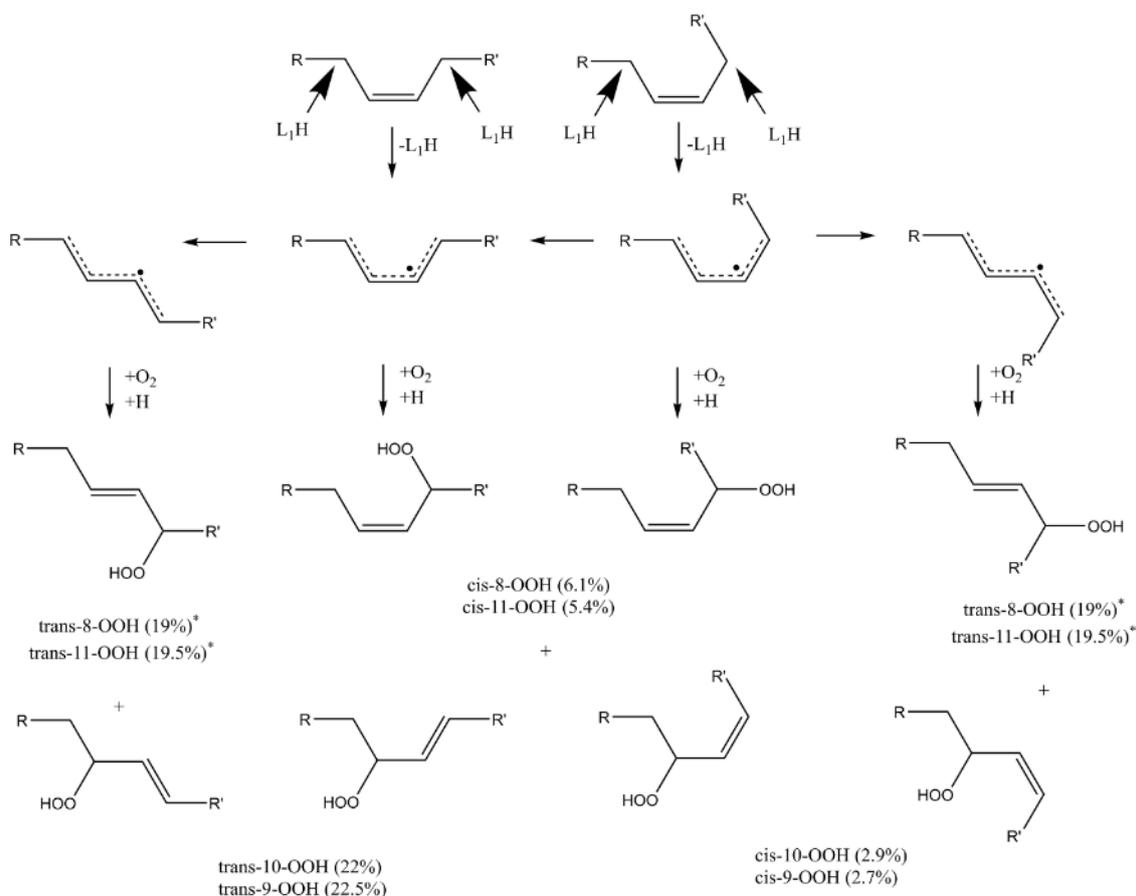


Figure 2.25 : Isomères d'hydroperoxydes produits lors de l'oxydation d'acide oléique (Frankel et al., 1984) .

La propagation de l'oxydation via l'acide oléique peut produire huit isomères d'hydroperoxydes variant selon la position de la fonction hydroperoxyde sur les carbones 8, 9, 10 ou 11 (isomérisation de position) et/ou la configuration cis-trans de l'insaturation (diastéréoisomérisation (Mislow and Morton, 1967)). Entre 25°C et 95°C, les quatre isomères d'hydroperoxydes sont produits en proportion équivalente mais la proportion des diastéréoisomères trans augmente avec la température (70% à 25°C et 85% à 95°C). La variété des isomères est expliquée par la délocalisation électronique des radicaux suite à l'arrachement d'un proton labile en position α de l'insaturation. Les radicaux ainsi formés peuvent alors, surtout à haute température, perdre leur isomérisation d'origine.

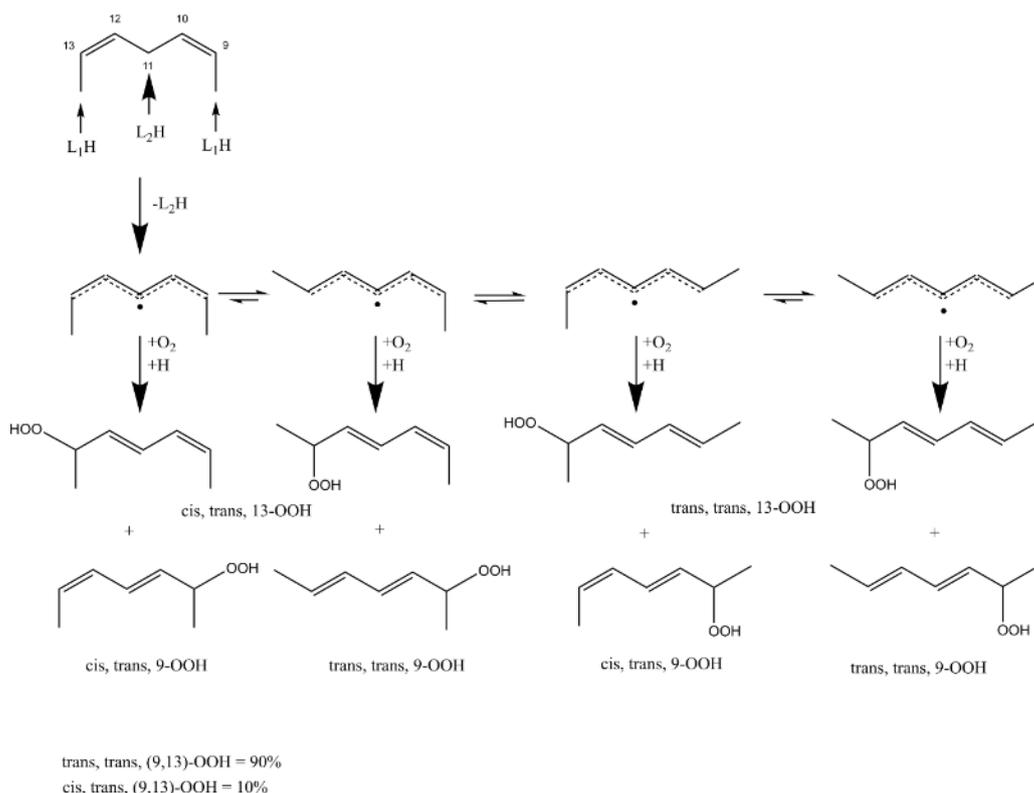
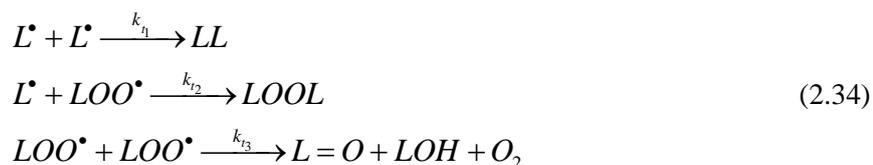


Figure 2.26 : Isomères d'hydroperoxydes produits lors de l'oxydation d'acide linoléique (Frankel et al., 1982).

L'oxydation des acides linoléiques conduit principalement à la formation de diènes conjugués d'hydroperoxydes. Moins de 1% des hydroperoxydes mesurés correspondent à des systèmes non conjugués (hydroperoxydes en position 11, 14 ou 8 (Frankel et al., 1982; Haslbeck et al., 1983)). La littérature n'explique la présence des différents hydroperoxydes que par l'arrachement du proton bi-allylique en position 11 suivi d'une isomérisation (Figure 2.26). Finalement, à 90°C, environ 90% des insaturations des hydroperoxydes sont trans-trans et conjuguées. Frankel et al. (1982) précisent que l'augmentation de la température favorise la production de diènes conjugués trans-trans.

2.4.2.3. Les réactions de terminaison

Les réactions de terminaison finissent les réactions d'oxydation en produisant des composés non radicalaires de type polymère ou composés volatiles. Elles consistent en une réaction bimoléculaire entre deux radicaux alkyles, alcoxyles et peroxydes :



La nature de la liaison entre polymères dépend des conditions de température et de pression partielle en oxygène. À 150°C des dimères formés par liaison carbone-carbone sont favorisés tandis que des dimères peroxydés sont formés à plus basse température (40°C) (Miyashita et al., 1982; Neff et al., 1988; Frankel, 1991). Les faibles et fortes pressions partielles en oxygène favorisent les réactions de terminaisons respectivement via les radicaux alkoxyyles ou via les radicaux peroxyyles (Schaich, 2013). Le mécanisme réactionnel entre deux radicaux peroxyyles selon la température est très discuté dans la littérature (Thomas, 1965; Lindsay et al., 1973). Le mécanisme proposé entre 20°C et 60°C est aussi connu sous le nom de réaction de Russell (Russell, 1957; Miyamoto et al., 2007; Miyamoto et al., 2014). La réaction passe tout d'abord par un intermédiaire tétroxyde (LOOOOL) instable qui se décompose par la suite en formant un composé carbonylé (cétone), un alcool et une molécule d'oxygène selon un mécanisme concerté. Au-dessus de 100°C, le tétroxyde se décompose en deux radicaux alkoxyyles et une molécule d'oxygène. La scission des radicaux alkoxyyles selon un mécanisme de β -scission (voir section 2.4.2.4) produit ensuite des composés volatiles (aldéhydes, alcanes et alcools).

2.4.2.4. Les mécanismes de β -scission des radicaux centrés sur l'oxygène

La scission thermique des radicaux alkoxyyles est une réaction importante à température élevée (Hiatt and Traylor, 1965; Kochi, 1973; Horner et al., 2000). Elle a été identifiée comme étant la voie réactionnelle principale du radical alkoxyyle devant l'arrachement de proton (réactions im₃ et ib₃) pour des températures supérieures à 100°C, notamment en condition de friture (Mayo et al., 1958). Les radicaux alkoxyyles sont produits au moment de la décomposition thermique des hydroperoxydes pendant l'initiation et au moment de la décomposition des tétroxydes pendant les réactions de terminaisons (Mayo et al., 1958). Le mécanisme de β -scission (Figure 2.27) consiste en une fragmentation qui peut se produire de part et d'autre de la fonction alkoxyyle (voie A ou B). Les produits de β -scission sont des molécules de faibles poids moléculaires de différentes natures (aldéhydes saturés ou insaturés, alcanes, alcènes et alcools).

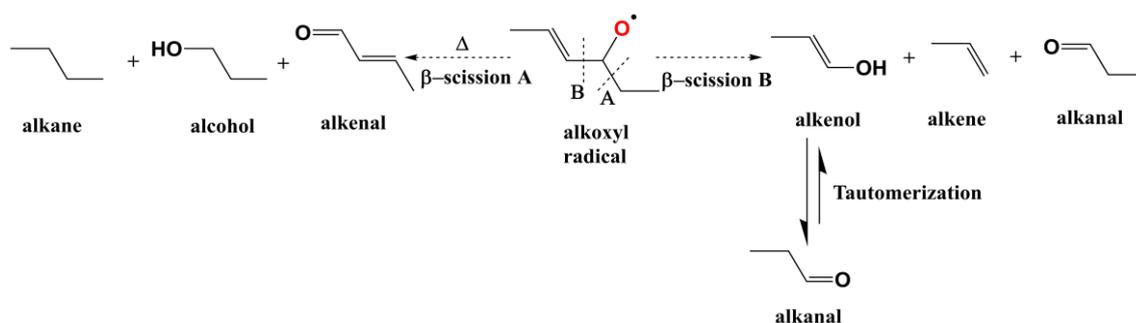


Figure 2.27 : β -scission d'un alkoxyyle issu d'un hydroperoxyde d'acide gras mono-insaturé (Frankel, 1983)

Selon la position initiale de la fonction hydroperoxyde sur la chaîne carbonée, des produits de scission de différentes tailles seront obtenus (voir Tableau 2.14). La β -scission permet d'expliquer la production de composés volatils de faibles poids moléculaires. Swoboda and Lea (1965) ont montré que la voie A serait favorisée à haute température.

Tableau 2.14 : Produits de β -scission en fonction de la position de la fonction hydroperoxyde sur des acides oléique et linoléique (Schaich, 2013)

Fatty acid	Hydroperoxide position	Chemical species	Molecules
Oleic acid	8	Alkane	nonane ^B
		Alkene	1-decene ^B
		Alcohol	nonanol ^B
		Aldehyde	decanal ^B , nonanal ^B , 2-undecenal ^A
		Carboxylic acid	8-oxo-octanoic acid ^B , 7-HO-heptanoic acid ^A , heptanoic acid ^A , 7-oxo-heptanoic ^A , 6-HO-hexanoic acid ^A , hexanoic acid ^A , 6-oxo-hexanoic acid ^A
	9	Alkene	1-nonene ^B
		Alcohol	(1-nonanol) ^B
		Aldehyde	Nonanal ^B , 2-decenal ^A
		Carboxylic acid	9-oxo-nonanoic acid ^B , 8-oxo-octanoic acid ^A
	10	Alkane	Octane ^B , heptane ^B
		Alcohol	Octanol ^A , heptanol ^B
		Aldehyde	Octanal ^{A,B} , heptanal ^B , nonanal ^A
		Carboxylic acid	10-oxo-8-decenoic acid ^B , 9-oxo-nonanoic acid ^A , 8-nonenoic acid ^A
	11	Alkane	Heptane ^B , hexane ^B , nonane ^A
		Alcohol	Heptanol ^B , hexanol ^B
		Aldehyde	Heptanal ^B , hexanal ^B , octanal ^A , nonanal ^A
Carboxylic acid		11-oxo-9-undecenoic acid ^B , 10-oxo-decanoic acid ^A , 9-decenoic acid ^A	
Linoleic acid	9	Alkene	1,3-nonadiene ^B
		Alcohol	(1-HO-2,4-nonadienol) ^B
		Aldehyde	3-nonenal ^B , 2,4 decadienal ^A
		Carboxylic acid	9-oxo-nonanoic acid ^B , octanoic acid ^A
	13	Alkane	Pentane ^B , butane ^B
		Alcohol	Pentanol ^B , butanol ^B
		Aldehyde	Pentanal ^B , butanal ^B , hexanal ^A
		Carboxylic acid	13-oxo-9,11-tridecadienoic acid, 12-oxo-9-dodecenoic acid

Points à retenir sur les mécanismes détaillés d'oxydation

1. Deux mécanismes de décomposition endothermique des hydroperoxydes sont proposés dans la littérature : un mécanisme monomoléculaire et un mécanisme bimoléculaire. S'il peut être difficile de distinguer précisément un mécanisme en particulier, les hautes températures et les basses concentrations en hydroperoxydes (conditions de friture) favoriseraient une décomposition monomoléculaire en diminuant les probabilités de formations de liaisons hydrogènes coopératives nécessaires à la décomposition bimoléculaire.
2. Au cours de la propagation, différents isomères et diastéréoisomères d'hydroperoxydes peuvent être produits selon les réarrangements des radicaux alkyles. En fonction de ces isomères, différents composés volatiles issus de mécanismes de scission peuvent être observés
3. Les réactions de terminaisons bimoléculaires terminent la réaction radicalaire et sont à l'origine de la production de composés polymères ou volatiles malodorants (composés carbonylés et alcools)

2.4.3. L'effet des couplages sur la vitesse d'oxydation

2.4.3.1. Le concept de longueur de chaîne et de vitesse maximale d'oxydation

La longueur de chaîne cinétique (L_c) est le nombre moyen de molécules d'oxygène qui s'ajoutent sur les sites alkyls actifs entre l'amorçage et la terminaison. Parce l'addition d'une molécule d'oxygène est très rapide, le rapport du nombre des étapes de propagation au nombre des étapes d'amorçage est égal au rapport des vitesses de réaction (Santosh, 2006) :

$$L_c = \frac{r_{propagation}}{r_{initiation}} = \frac{r_{propagation}}{r_{termination}} \quad (2.35)$$

A l'état stationnaire quand la dissolution de l'oxygène n'est pas limitante, la production et la décomposition des hydroperoxydes sont équilibrées. Dans le cas d'une décomposition bimoléculaire prédominante des hydroperoxydes, les vitesses et concentrations maximales s'écrivent (Richaud et al., 2007) :

$$k_t [LOOH]^2 = k_p [LOO^\bullet][LH] \quad (2.36)$$

avec

$$\left\{ \begin{array}{l} [LOOH] = \sqrt{\frac{\frac{k_a}{k_{i_b}} [LH] \frac{k_a [O_2]}{2k_{t_2}}}{1 + \frac{k_a k_{t_3}}{k_p k_{t_2}} [LH] [O_2]}} \\ [LOO^\bullet] = \frac{\frac{k_p}{2k_{t_2}} [O_2]}{1 + \frac{k_a k_{t_3}}{k_p k_{t_2}} [LH] [O_2]} \end{array} \right. \quad (2.37)$$

La longueur de chaîne correspondante tend vers l'unité et démontre le caractère cyclique de la chaîne de réaction :

$$L_c = \frac{k_p [LOO^\bullet] [LH]}{k_{i_b} [LOOH]^2} \xrightarrow{\text{steady state}} 1 \quad (2.38)$$

2.4.3.2. Couplage avec la température

La décomposition des hydroperoxydes est la seule réaction endothermique La stabilité des hydroperoxydes dépend de la température. Ils sont stables en dessous de 60°C et leurs durées de vie oscillent de quelques minutes à quelques dizaines de minutes entre 80°C et 180°C (Thomas, 1965; Shlyapnikov et al., 1996). Pour des températures plus élevées, Benson (1968) a mesuré des durées de vie de dix secondes à 290°C et de une seconde à 330°C.

Dans les conditions de friture et quand la cinétique de dissolution de l'oxygène n'est pas limitante, il y a un paradoxe apparent : les cinétiques nettes d'accumulation des hydroperoxydes sont très affectées par la température alors que l'accumulation des produits secondaires (diènes conjugués et aldéhydes) ne l'est pas. Le paradoxe est présenté à partir des mesures expérimentales de Patsioura et al. (2017) sur la Figure 2.28. Le paradoxe s'explique de la façon suivante : la longueur de la réaction est inchangée avec la température (unitaire) tout comme la vitesse de production des hydroperoxydes (l'addition d'oxygène est exothermique). Ainsi, il existe un retard à la production des composés secondaires d'oxydation à basse température (décomposition plus lente des hydroperoxydes) mais on retrouvera des mêmes niveaux de production au temps.

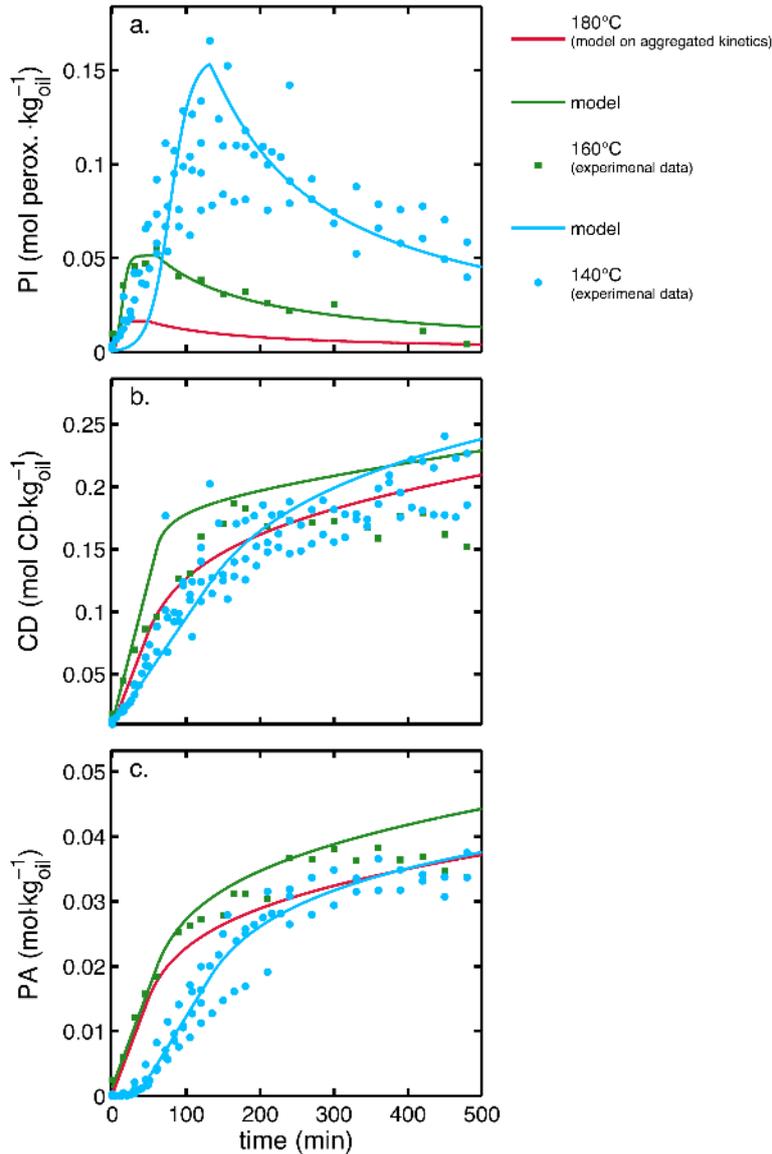


Figure 2.28 : Effet de la température sur la concentration en (a) hydroperoxydes, (b) diènes conjugués et (c) aldéhydes insaturés quand le transfert d’oxygène n’est pas limitant (Patsioura et al., 2017).

2.4.3.3. Couplage avec la cinétique de dissolution de l’oxygène

Le paradoxe précédemment décrit (invariance des taux d’oxydation avec la température aux temps longs) est une conséquence du transfert d’oxygène et de la très grande réactivité des radicaux alkyles. Ces phénomènes sont très bien décrits par le modèle de Tobolsky et al. (1950) et bien validés dans le domaine de la friture. Quand la concentration en LOOH est faible et le transfert d’oxygène n’est pas limitant, la vitesse de réaction globale augmente jusqu’à atteindre une vitesse maximale :

$$v_t^{\max} = k_{O_2} \frac{P_{O_2}^{\infty}}{H_{O_2}} \sqrt{\frac{k_{bi}}{2k_{t1}}} [LOOH]_{steady} \quad (2.39)$$

L'apparition de la vitesse maximale d'oxydation coïncide avec la phase stationnaire d'oxydation : concentration maximale en hydroperoxydes et une vitesse maximale d'oxydation. Cette phase est suivie d'une lente décroissance des hydroperoxydes au fur et à mesure que les réactions de terminaison ou de scission prennent le dessus.

En présence d'un transfert d'oxygène limitant, seule la seconde phase peut être observée. Cet effet est présenté sur la Figure 2.29 en comparant les vitesses de réactions dans une friteuse batch « normale » et celles obtenues dans un réacteur à bulles.

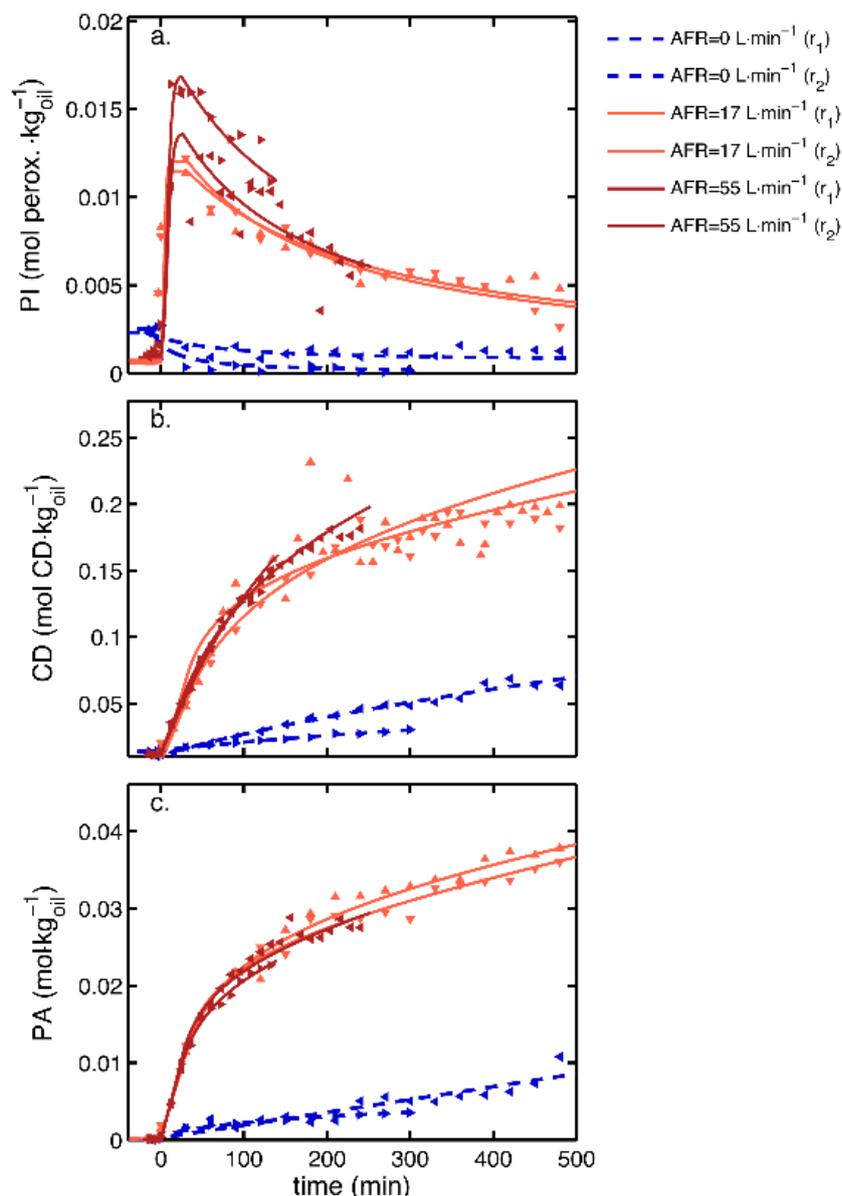


Figure 2.29 : Influence de l'oxygénation sur la concentration en (a) hydroperoxydes, (b) diènes conjugués et (c) aldéhydes insaturés à 180°C.

Le transfert d'oxygène est considéré comme non limitant pour des débits d'air supérieurs ou égaux à 17 L·min⁻¹ (Patsioura et al., 2017).

La vitesse effective est alors donnée par :

$$v_t(\alpha A_{O_2} p_{O_2}^\infty) = v_t^{\max} \left(1 - \exp\left(-\frac{1}{v_t^{\max}} \frac{\alpha A_{O_2} p_{O_2}^\infty}{H_{O_2} V_{oil}}\right) \right) \quad (2.40)$$

où α est le coefficient de transfert interfacial contrôlant le transfert d'oxygène, A_{O_2} la surface d'échange entre l'huile et l'ambiance, $p_{O_2}^\infty$ la pression partielle en oxygène dans l'ambiance, v_t^{\max} la vitesse maximale d'oxydation, H_{O_2} le coefficient de Henry et V_{oil} le volume d'huile (Patsioura et al., 2017).

Les prédictions de l'Eq. (2.40) sont comparées avec les données de la littérature (notamment ceux de Roman et al. (2013)) sur la Figure 2.30.

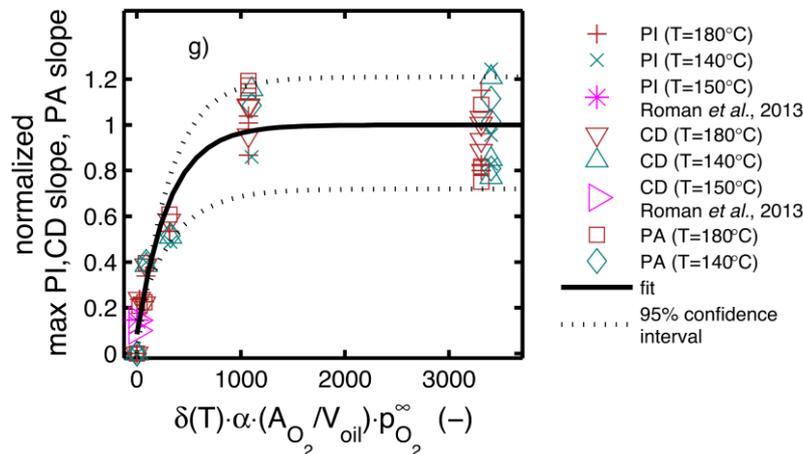


Figure 2.30 : comparaison des vitesses expérimentales pour différents indices (PI :hydroperoxydes, CD : diènes conjugués, PA : para-anisidine) obtenues par Roman et al. (2013) et Patsioura et al. (2017) avec le modèle prédictif de Patsioura et al. (2017).

2.4.4. Méthodes d'évaluation de l'oxydation

Les méthodes d'évaluation de l'oxydation utilisées à l'échelle industrielle fournissent des indicateurs globaux : mesures de la concentration d'hydroperoxydes, taux de composés polaires, taux de polymère, indice d'acide, changement de couleur mais apportent peu d'information sur les mécanismes réactionnels et leur couplage. Par ailleurs, elles offrent peu de perspectives pour l'extraction de constantes de réactions. Le Tableau 2.15 résume les principales stratégies analytiques pour cibler spécifiquement une molécule (RMN par exemple), une fonction chimique (FTIR par exemple) ou un ensemble de produits (TPC).

Tableau 2.15 : Méthodes disponibles pour évaluer l'oxydation des lipides

Measured chemical species	Method	Comments	Ref.
Hydroperoxides	Iodometric titration	Back titration of iodine by sodium thiosulfate	(AOCS, 1999)
	FTIR	Difficult interpretation because of hydrogen bonding between hydroxylated compound	(van de Voort et al., 1994a; Ma et al., 1997; Guillén and Cabo, 2002)
	NMR	Dilution in deuterated chloroform Detection of hydroxyl-alkenal	(Guillén and Ruiz, 2004; Guillen and Goicoechea, 2007)
	HPLC	Reduction with triphenylphosphine	(Nakamura and Maeda, 1991)
	Fluorescence	Indirect colorimetric method and dilution in propanol	(Cheikhousman et al., 2005; Christodouleas et al., 2012)
	Chemiluminescence	Measurement on micro-sample (5 mg)	(Richaud et al., 2012)
Conjugated dienes	UV spectroscopy	Measurement of conjugated double absorbance at 233 nm	(AFNOR, 2011)
Aldehydes (in solution)	P-anisidine value	Measurement of unsaturated aldehyde/p-anisidine complex absorbance at 350 nm. p-anisidine is a toxic compound	(IUPAC, 1992)
	HPLC	Identification of all carbonyl compounds	(Seppanen and Csallany, 2001)
	FTIR	Difficult interpretation in the case of oxidized oil because of overlap with esters absorption band	(Dubois et al., 1996; Moya Moreno et al., 1999; Guillén and Cabo, 2002)
	RMN	Dilution in deuterated chloroform Detection of hydroxyl-alkenal	(Moya Moreno et al., 1999; Guillén and Ruiz, 2004)
	Chemiluminescence	Measurement on micro-sample (5 mg)	(Townshend, 1998)
Alcohol	Hydroxyl value	Titration with potassium hydroxide	(AOCS, 2011)
	Acid Catalyst	Dissolution of samples in toluene and titration with hydrochloric acid	(Hartman et al., 1987)
Carboxylic acids	Acidity index	Mass of potassium hydroxide no neutralize on gram of carboxylic acid	(AFNOR, 2009)
Isolated unsaturation content	Iodine value	Iodometry technique	(AOCS, 2009)
	FTIR	Fast, absorption bands well defined	(van de Voort et al., 1995)
Color		No specificity	(AOCS, 2004)
Polar compound	Total polar compound (TPC)	No specificity	(Chen et al., 2013)
Volatiles compounds	GC-MS	Identification of various product Long acquisition time	(Zhang et al., 2015c)
	HPLC	Identification of various product Long acquisition time	(Zhang et al., 2015c)

2.5. Conclusion

En prenant l'exemple de la production de produits de type frite de pomme de terre, ce chapitre bibliographique a fait le point sur la compréhension de deux points importants pour tous les produits frits : la prise d'huile et l'oxydation de l'huile dans les conditions du procédé. Les progrès dans la compréhension ont été nombreux pendant les deux dernières décennies non-seulement sur le plan cognitif mais sur le plan ingénierie. La prise d'huile au cours du refroidissement a été expliquée, les échelles de temps ont été précisées, les premiers modèles à l'échelle cellulaire de l'écoulement diphasique air-huile ont été validés. Des avancées similaires existent pour la partie oxydation. Les premiers schémas prenant en compte les couplages avec la cinétique de dissolution d'oxygène, la géométrie du bain et son aération ont été validés. Ces avancées sont indéniables mais elles ne traduisent que partiellement la complexité des conditions réelles en cours de friture. Il y a en particulier plusieurs questions qui ne sont pas abordées dans la littérature ou qui sont abordées de manière biaisée par les études en laboratoire.

Il est admis que l'huile pénètre dans la croûte au cours de la remise en température. Il s'agit donc d'une huile charriée par les faces du produit au moment où le produit est retiré mais quelle est cette quantité ? Est-elle la même sur toutes les faces (supérieures/inférieures, verticales/horizontales) ? Quelle est la capacité d'absorption ? **Quelles sont les contributions respectives de l'écoulement tangentiel, de l'absorption capillaire et de la contraction thermique sur l'amincissement d'huile ?** Est-ce qu'un lit de frites ne transporterait par plus d'huile par rapport à un produit isolé ? Sur ce dernier point, chaque point de contact créerait une surface concave qui favoriserait en retour la création de ménisques d'huile. **Bien que très simplifiées, les descriptions de la partie 2.3.3 conduisent à des ordres de grandeur de l'huile charriée après le retrait du produit compatibles avec la capacité d'absorption du produit (croûte et cavités sous la croûte incluses). Dans le cas d'un refroidissement rapide, l'huile égouttable ne représenterait que peu de gouttes.** Dans ce scénario, les résultats d'imprégnation en huile pourraient être affectés par une multitude de détails allant de **la vitesse de retrait du produit, de la vitesse de refroidissement, du maintien de l'ébullition à l'intérieur du produit, des pores utilisés par l'huile et l'air pour rétablir la pression à l'intérieur du produit.** Par rapport aux questions précédentes, les protocoles expérimentaux utilisés en laboratoire biaisent les observations :

- Le nombre de gouttes d'huile perdues n'est pas mesuré.
- L'absorption de l'huile chaude sur papier absorbant peut modifier la distribution de l'huile et la quantité d'huile charriée.
- La séparation des populations entre huile superficielle et huile absorbée dans les pores ouverts apparaît très artificielle parce qu'elle semble réversible (la dilatation de l'huile permet d'inverser le phénomène d'absorption superficielle).

- La vitesse de refroidissement n'est pas prise en compte dans l'absorption d'huile.

En résumé, le contrôle du procédé de friture ne devrait pas s'arrêter au maintien de la température du bain et son réchauffage, il devrait prendre en compte les **conditions de remise en température**. Cette étape appartient au procédé, elle devrait être étudiée et optimisée comme telle et non pas être subie par les conditions ambiantes. Des choix analogues ont déjà été établis pour les procédés industriels continus où cette étape est souvent associée à une opération de post-séchage.

L'oxydation de l'huile en cours de friture est malgré les nombreuses études passées un vaste chantier peu exploré. L'étude de l'oxydation des acides gras a alimenté les premières études quantitatives des cinétiques d'oxydation, elles sont à la base des modèles développés dans le domaine de la science des matériaux. Les avancées obtenues dans ce domaine ont eu toutefois peu d'impact dans le domaine de la friture et des corps gras. Les cinétiques d'oxydation ont été considérées trop complexes pour pouvoir être modélisées et incluses dans des modèles d'ingénierie. Le modèle de Patsioura et al. (2016) est le premier prototype de modèle de type « génie chimique ». Il s'agit d'abord de construire un modèle qui peut décrire ce que l'on peut mesurer tout en vérifiant les lois macroscopiques de conservation : i) cinétique de dissolution de l'oxygène, ii) la conservation de la valence libre, iii) une balance hydrodynamique en hydroperoxydes. Le modèle est toutefois assez imparfait car bien qu'il puisse être adapté à des conditions de température et d'oxygénation variables, il ne dit pas grand-chose du **couplage entre transport et réactions dans un bain d'huile soumis à une distribution très hétérogène des températures** :

- Est-ce que le transport d'oxygène ou le champ de température contrôle la ségrégation des espèces ?
- Est-ce que la convection naturelle est suffisante pour réduire le gradient de composition chimique ?
- Est-ce que la spéciation des espèces peut déplacer les équilibres réactionnels pour privilégier un type de réactions de terminaison ?
- Où sont produits les composés volatiles ? les cires issues de la polymérisation des acides gras ?

En d'autres termes, les principes généraux de la friture sont connus mais comment les associer pour changer le cours des phénomènes qui semblent inexorables aux yeux de nombreux auteurs ? L'huile s'oxyde, souille la friteuse, dégage des mauvaises odeurs et des produits toxiques ; finalement l'huile adhère et rentre dans le produit. La fatalité apparente résulte du caractère spontané et rapide de ces phénomènes mais ils sont tous sous contrôle cinétique, l'évolution peut être modulée. Il ne s'agit pas d'un vœu mais d'un constat souvent fait en Génie des Procédés, plusieurs régimes stationnaires peuvent émerger des équilibres dynamiques hyperboliques (Bilous and Amundson, 1955; Kienle and Marquardt, 1991; Olsen and Epstein, 1991). Les dynamiques hyperboliques sont relativement

ubiquitaires pour les systèmes peu dissipatifs et à grande dynamique. L'écoulement huile-air-vapeur ainsi que les réactions de propagation obéissent à ces caractéristiques.

Chapitre 3 Objectifs et démarche

3.1. Positionnement de la thèse

Les travaux de thèse ont été réalisés dans le cadre du programme de recherche collaboratif national Fry'in (AAP17, 2014-2018), labellisé par le pôle Vitagora, mêlant partenaires industriels (Adventys, Ethera, Lesieur et SEB) et partenaires académiques (UMR 1145 AgroParisTech-INRA, UMR 3685 CEA-CNRS et UMR 6303 CNRS-Université de Bourgogne Franche-Comté). Le projet est ouvertement orienté vers l'exploration de l'innovation de rupture dans le domaine des produits frits plus sains préparés à l'échelle domestique ou de la restauration collective. Le projet s'inscrit également dans un cadre plus large de développements cognitifs qui ont appuyés l'industrie de la friture (principalement de l'huile et des produits frits congelés) au sens large. Le cadre général est présenté sur la Figure 3.1. Parce que les travaux sont pilotés par la même unité de recherche UMR 1145, de nombreux résultats sont déjà disponibles au début de la thèse et réutilisables pour le projet Fry'In. De la même manière, le cadre collaboratif du projet collaboratif Fry'In a permis d'accélérer l'acquisition de connaissances sur les écoulements complexes se produisant dans un bain d'huile.

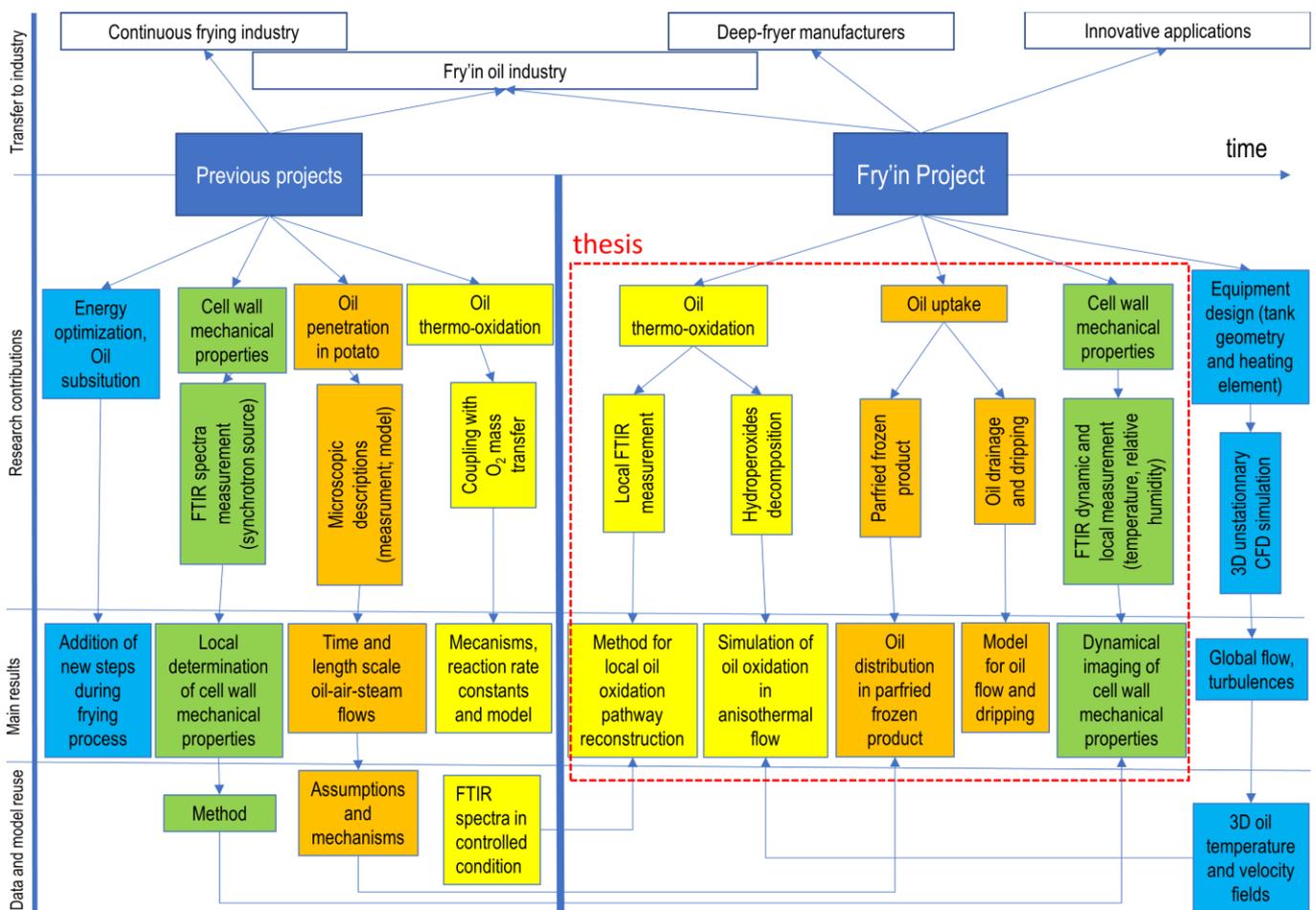


Figure 3.1 Cadre général de la thèse et du projet Fry'in

La recherche d'innovations de rupture a impacté de manière significative les travaux de recherche, dont ceux de la thèse. La grille de lecture suivante a été appliquée :

- Les phénomènes sont déjà décrits et inclus dans des modèles déjà transférés à l'industrie : les résultats sont considérés comme acquis et l'enrichissement du modèle n'est pas considéré comme prioritaire.
- Les phénomènes ne sont décrits ni dans la littérature, ni connus des partenaires industriels, l'acquisition des connaissances devient prioritaire avec deux niveaux d'investigation possible : i) travail exploratoire (exemple : création d'une phase incondensable dans un solide en cours de friture) ; ii) travaux d'approfondissement incluant caractérisation, modélisation, validation, simulation, optimisation.
- Les phénomènes sont partiellement décrits et peu ou pas quantifiés : une opinion est nécessaire afin de décider de leur pertinence et de l'effort de recherche à accomplir.

Dans cette logique et pour accélérer l'analyse du nombre de faits et de pistes technologiques explorées, la réutilisation de données, mesures et échantillons ont été encouragées avec l'accord des parties ayant participé aux projets précédents. Le document de thèse ne résume qu'une partie des résultats et des discussions du projet, identifiées notamment par le cadre en pointillé sur la Figure 3.1.

3.2. Objectif général de la thèse

L'objectif général de la thèse est d'appuyer la démarche d'innovation de rupture explorée dans le projet Fry'in. Il s'agit, en particulier, d'objectiver avec des observations et des représentations à l'appui des interprétations qui permettent de comprendre ou d'agir sur les faits suivants :

- la prise d'huile lors de l'immersion de produits pré-frits congelés ;
- la prise d'huile lors de la remise en température de produits frits de type pomme de terre frite ;
- la dégradation des huiles de friture au cours des étapes de chauffe et de maintien en température des procédés batch.

En termes plus technologiques, il s'agit de concevoir les bases d'un « nouveau » procédé de friture qui permet de frire sans imprégner, sans s'encrasser et sans nécessiter un extracteur pour limiter les mauvaises odeurs. Le concept même d'opération de friture est ici remis en cause notamment son unicité. Il s'agit dans le cadre du projet d'analyser les conséquences de plusieurs opérations, qui ne sont pas connectées dans le cadre de la thèse visant à i) chauffer l'huile, ii) à retirer le produit du bain d'huile, iii) à déshuiler le produit pendant et après immersion. La réunion des résultats dans un dispositif unique ne fait pas l'objet de ce mémoire de thèse et ne sera donc pas décrite.

3.3. Objectifs spécifiques de la thèse et approches retenues

La Figure 3.1 et la partie bibliographique ont montré que de nombreux résultats sont déjà disponibles pour répondre aux objectifs globaux. Ce contexte permet d'aborder directement la complexité des phénomènes qui appuient la démarche d'innovation du projet Fry'In. Les objectifs spécifiques sont catégorisés en trois contributions :

1. **Contribuer à lever des verrous méthodologiques** : permettre la caractérisation, l'observation et la mesure de phénomènes complexes et en interactions (parce que distribués dans l'espace et dynamiques)
 - Mesures *in situ* et dynamique des composés d'oxydation et des intermédiaires réactionnels ;
 - Imagerie *in situ* des propriétés mécaniques à l'échelle cellulaire à l'interface croûte cœur d'une frite de pomme de terre ;
2. **Contribuer au développement de modèles prédictifs ou de stratégies de simulation utilisables dans une logique d'ingénierie**
 - Méthode de simulation des réactions de thermo-oxydation de l'huile couplées aux écoulements anisothermes dans le bain d'huile ;
 - Modèle d'égouttage prenant en compte l'huile charriée, le drainage et finalement la formation de gouttes en relation avec les propriétés de l'huile, la géométrie et les conditions de remise en température ;
3. **Contribuer à la connaissance des mécanismes chimiques et physico-chimiques en cours de friture**
 - Quantification et compréhension du mécanisme de prise d'huile en cours de friture : conditions nécessaires et suffisantes, mise en évidence de la force motrice et des chemins de percolation, prise en compte du caractère aléatoire et tridimensionnel (tangential et normal à la croûte) ;
 - Extension de schémas réactionnels locaux en fonction de la composition locale de l'huile et de la température ; les nouveaux schémas incluent la production de composés volatils.

Certaines contributions exploratoires ne sont pas mentionnées dans ce mémoire parce qu'elles sont directement liées à la démarche d'innovation du projet Fry'In. Il s'agit en particulier du comportement de la phase gaz incondensable dans un produit frit.

Les démarches retenues pour répondre à chacun des objectifs précédents sont résumées dans le Tableau 3.1.

Tableau 3.1: Récapitulatif des questions méthodologiques et cognitives et des démarches retenues pour y répondre

Question	Démarche	Résultat attendu	Partie
Questions méthodologiques			
Mesure locale des concentrations en produit d'oxydation	Mesures spectroscopiques FTIR sur microéchantillons en mode ATR. Calibration et validation des mesures FITR sur des mesures de références.	Méthode rapide quantitative sur microéchantillons.	§ 5.2.1
Imagerie des propriétés mécaniques des parois cellulaires	Utilisation d'une source IR permettant l'étude des parois pecto-cellulosiques. Modification du spectre IR lors de balayage en température et en humidité relative quand la T_g est traversée	Méthode pour imager localement les propriétés mécaniques des parois cellulaires suite à un traitement hydrothermique	§ 5.2.2
Questions cognitives			
Quantification de la prise d'huile en cours de friture sur produits pré-frits congelés	Double marquage de l'huile dans des bains colorés et homogénéisation des mesures locales (DSC, UV-vis)	Quantification de l'huile non égouttable sur produits industriels.	§ 5.4.2
Études du mécanisme d'imbibition forcée en cours de friture (produits pré-frits congelés)	Mesure du front de percolation de l'huile marquée en surface (imagerie rapide et analyse d'image) et à cœur.	Révision du mécanisme d'imprégnation en huile	§ 5.4.4
Caractérisation et modélisation du mécanisme d'écoulement et d'égouttage de l'huile	Utilisation de barreau en aluminium pour simuler une frite en surpression interne. Imagerie rapide de l'égouttage et bilan de matière sur l'huile (huile adhérente et égouttée). Couplage du modèle d'égouttage avec la cinétique d'imbibition en huile des produits frits	Caractérisation de l'égouttage (constante de temps, nombre de goutte, masse d'huile, effets température et composition).	§ 5.4.3 § 5.5.3
Détermination des temps de demi-vie des hydroperoxydes selon la température	Suivi au cours du temps de la concentration en hydroperoxydes d'une huile artificiellement enrichie et mise en anoxie.	Modèle chimique de décomposition des hydroperoxydes entre 40°C et 180°C	§ 5.3.4
Détermination du libre parcours moyen des hydroperoxydes avant leur décomposition dans l'huile	Mesure du gradient de concentration en hydroperoxydes dans une friteuse à zone froide. Simulations à partir de champs de température et de vitesse et du modèle chimique de décomposition des hydroperoxydes.	Modèle couplé oxydation, transferts de chaleur et de matière	§ 5.3.5 § 5.3.6
Influence du transfert d'oxygène et de la température sur les cinétiques de productions des composés volatiles	Identification des composés volatiles et cinétiques quantitatives de la production des composés volatiles totaux dans un réacteur à température et à pression partielle en oxygène contrôlées. Modélisation des transferts gazeux (oxygène et composés volatiles) entre l'air et le bain de friture.	Compréhension des couplages entre température, transfert d'oxygène et production des composés volatiles. Modèle prédictif de production et désorption des composés volatiles.	§ 5.5.2

Chapitre 4 Matériels et méthodes

4.1. Matériels

4.1.1. Pommes de terre frites

Cette étude a été réalisée sur des pommes de terre frites produites à l'échelle industrielle et à l'échelle du laboratoire en reproduisant les différentes étapes de transformations. Elles sont issues de pommes de terre de la variété *Solanum tuberosum* cv. *Bintje* et *Solanum tuberosum* cv. *Caesar* respectivement. La Figure 4.1 schématise les différentes étapes de transformations du produit à partir de la pomme de terre fraîche jusqu'au produit final.

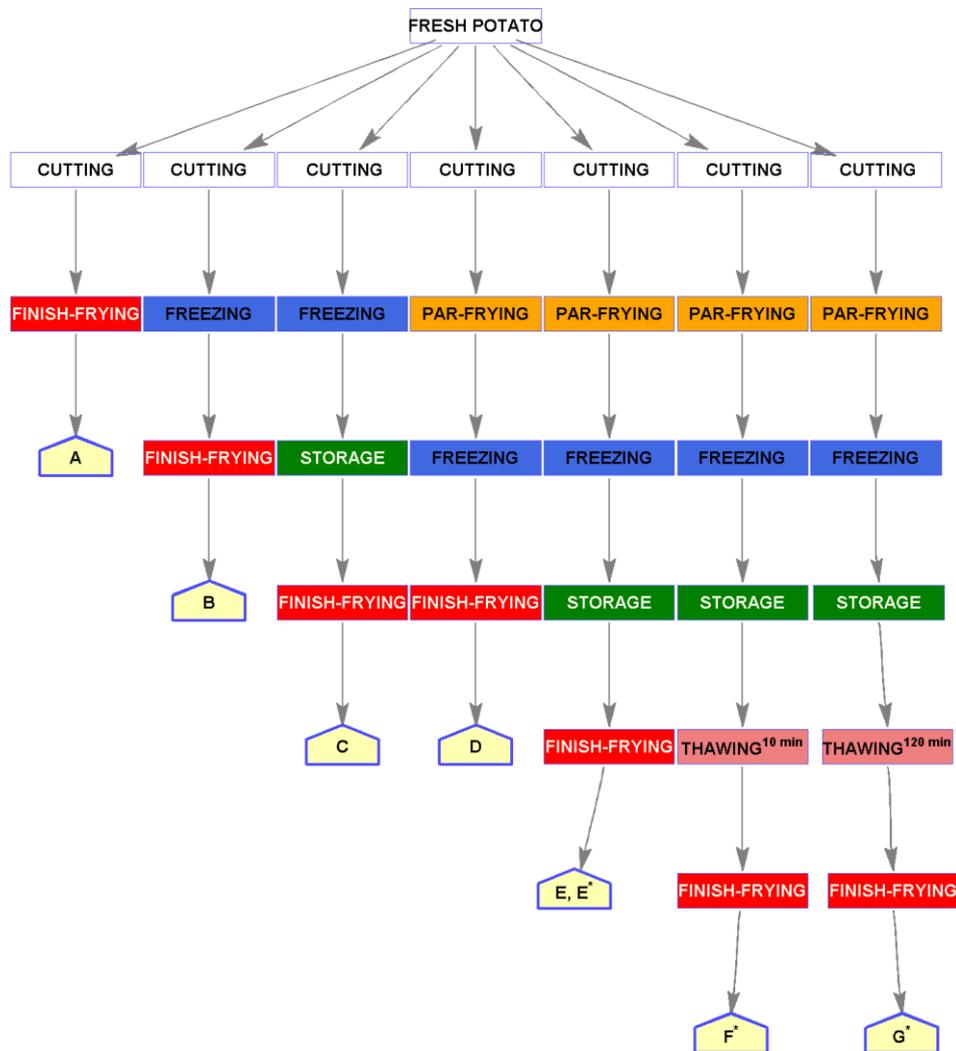


Figure 4.1 : Schématisation des étapes de production des échantillons de pommes de terre frites. Les échantillons X* ont été produits à l'échelle industrielle (sauf le réchauffage et la friture de restitution)

Huit différents produits ont été ainsi obtenus selon les étapes de productions suivies.

Les produits A-E ont été produits à l'échelle laboratoire tandis que les produits marqués d'une étoile E*-G* ont été produits à l'échelle industrielle, exceptée la friture de finition (pour tous les échantillons) et la décongélation (échantillons F* et G* réalisées en laboratoire. Les informations relatives à chaque étape sont résumées dans le Tableau 4.1.

Tableau 4.1 : Description des étapes décrites dans la Figure 4.1

Step	Description		
	Time	Temperature	Comments
Cutting	-	25°C	Potato stick 9x9x70mm ³
Par-frying	1 min	180°C	-
Freezing	24h	-20°C	-
Storage	72h	Variations between -20°C and 5°C	-
Thawing	10-120 min	25°C	10 min : final core temperature = - 2°C 120 min : final core temperature = 20°C
Finish-frying	5 min	180°C	-

Les teneurs en eau et en huile (exprimées en base solide) des différents produits avant la friture de finition sont présentées dans le Tableau 4.2.

Tableau 4.2: Teneur en huile et en eau des différents produits avant la friture de finition

Product code	$W_s (t = 0) (kg_{water} \cdot kg_{solids}^{-1})$	$F_s (t = 0) (kg_{oil} \cdot kg_{solids}^{-1})$
A	4.05 ± 0.14	0
B	3.99 ± 0.11	0
C	3.97 ± 0.15	0
D	n.d.	n.d.
E	2.86	0.09
E*	2.44 ± 0.11	0.078 ± 0.017
F*	2.39 ± 0.12	0.078 ± 0.017
G*	2.32 ± 0.17	0.078 ± 0.017

n. d. not determined

4.1.2. Huiles

Les huiles utilisées dans cette étude sont l'huile de tournesol (notée SO) et l'huile de tournesol oléique (notée HOSO) dont les compositions initiales et les indices biochimiques sont présentés dans le Tableau 4.3.

Tableau 4.3: Compositions initiales des huiles SO et HOSO.

Oil	SO	HOSO
Peroxide index ($meq O_2 \cdot kg_{oil}^{-1}$)	0.3	0.4
Iodine value (—)	130	84
Acidity index ($g_{oleic\ acid} \cdot kg_{oil}^{-1}$)	0.03	0.03
Water content ($kg_{water} \cdot kg_{oil}^{-1}$)	0.02	0.02
Myristic acid, C14:0 ($kg_{fatty\ acid} \cdot kg_{oil}^{-1}$)	0.0007	0.004
Palmitic acid, C16:0 ($kg_{fatty\ acid} \cdot kg_{oil}^{-1}$)	0.062	0.039
Palmitoleic acid, C16:1 ($kg_{fatty\ acid} \cdot kg_{oil}^{-1}$)	0.001	0.002
Stearic acid, C18:0 ($kg_{fatty\ acid} \cdot kg_{oil}^{-1}$)	0.033	0.026
Oleic acid, C18:1 ($kg_{fatty\ acid} \cdot kg_{oil}^{-1}$)	0.282	0.853
Linoleic acid, C18:2 ($kg_{fatty\ acid} \cdot kg_{oil}^{-1}$)	0,607	0.057
Linolenic acid, C18:3 ($kg_{fatty\ acid} \cdot kg_{oil}^{-1}$)	0.0006	0.003
Arachidic acid, C20:0 ($kg_{fatty\ acid} \cdot kg_{oil}^{-1}$)	0.002	0.003
Gadoleic acid, C20:1 ($kg_{fatty\ acid} \cdot kg_{oil}^{-1}$)	0.002	0.003
Behenic acid, C22:0 ($kg_{fatty\ acid} \cdot kg_{oil}^{-1}$)	0.006	0.009
Erucic acid, C22:1 ($kg_{fatty\ acid} \cdot kg_{oil}^{-1}$)	0	0
Lignoceric acid, C24:0 ($kg_{fatty\ acid} \cdot kg_{oil}^{-1}$)	0.002	0.004
Trans fatty acid content ($kg_{fatty\ acid} \cdot kg_{oil}^{-1}$)	0	0

4.1.3. Friteuses

Différentes friteuses ont été utilisées au cours de cette étude. Elles peuvent être divisées en deux catégories : i) les friteuses domestiques non modifiées et ii) les friteuses modifiées en réacteurs à bulles ou réacteur à espace de tête.

4.1.3.1. Friteuses domestiques

4.1.3.1.1. Friteuse domestique à résistance chauffante sertie sous la cuve

Cette friteuse (domestique modèle F40-A, 3L, SEB, France) utilise un mode de chauffage indirect (1600 W) par une résistance électrique chauffante sertie sous le fond de la cuve. La régulation

initiale de la température a été désactivée et la température est contrôlée par un PID et un thermocouple type T.

4.1.3.1.2. Friteuse domestique à résistance chauffante immergée

Cette friteuse (modèle Semi-Pro, 4L, SEB, France) utilise un mode de chauffage direct (2000W) avec une résistance électrique chauffante immergée à 1.9 cm au-dessus du fond de la cuve.

4.1.3.2. Friteuses modifiées

4.1.3.2.1. Réacteur à bulles homogène

Un réacteur à bulles d'une capacité de trois litres (dérivé de la friteuse domestique modèle F40-A, SEB, France) a été utilisé avec un bullage de gaz (air : 17 L·min⁻¹ ou azote : 5 L·min⁻¹) provenant du fond assurant une homogénéité des conditions de température et de dissolution de l'oxygène dans le réacteur (voir Figure 4.2a).

4.1.3.2.2. Réacteur à bulles à gradients d'oxygène et de température

Des gradients ont été créés dans une friteuse domestique de 5.5 L (dérivée du modèle Semi-Pro, SEB, France) incluant une résistance électrique et un injecteur d'air positionnés respectivement à 19 mm et 110 mm du fond de la cuve. A l'état stationnaire, le bain d'huile peut être partagé en trois compartiments verticaux : i) un compartiment supérieur (au-dessus de l'injecteur d'air) très oxygéné où des hydroperoxydes peuvent être produits et décomposés ; ii) un compartiment intermédiaire (entre l'injecteur d'air et la résistance chauffante) par lequel toutes les espèces chimiques peuvent être facilement transportées (par les plumes montantes d'huile chaude et par subduction d'huile froide) ; iii) un compartiment inférieur, froid (à des températures 20-30°C en dessous de celles des compartiments supérieurs) sous la résistance chauffante où les hydroperoxydes pourraient s'accumuler et de se décomposer à faibles vitesses.

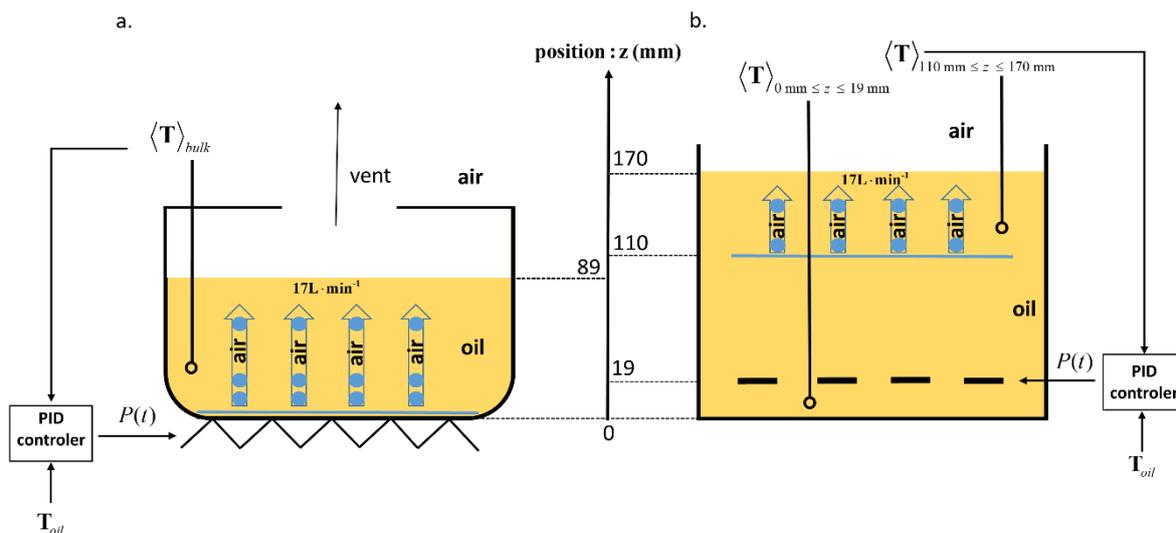


Figure 4.2 : Friteuses domestiques modifiées en réacteurs à bulles avec injection d’air depuis le fond (a: sans zone froide, volume d’huile de 3 L) ou depuis une position intermédiaire (b : avec zone froide sous la résistance chauffante, volume d’huile de 5.5 L).

$\langle T \rangle_X$ indique la température moyenne dans la zone X. La température moyenne dans le bulk (a) et dans la région supérieure (b) sont contrôlées par un PID. Dans la configuration b, trois zones ont été identifiées selon leurs rôles vis-à-vis des hydroperoxydes : zone de production (170 mm $\geq z \geq 110$ mm), zone de transport (110 mm $\geq z \geq 19$ mm) et zone de capture (19 mm $\geq z \geq 0$ mm).

4.1.3.2.3. Réacteur à espace de tête pour l’identification et la mesure des composés volatiles

Un réacteur d’une capacité de trois litres (dérivé de la friteuse domestique modèle F40-A, SEB, France) contenant un espace de tête de 2.5 L (V_{hs}) pour a été utilisé pour identifier et mesurer les composés volatiles en conditions d’oxygénation limitante. Le principe du réacteur est présenté sur la Figure 4.3. Un mélange gazeux de 500 mL·min⁻¹ balaye la surface du bain d’huile. Il est constitué d’un mélange d’air (débit Q_{air}) et d’azote (débit Q_{N_2}) permettant d’obtenir dans l’espace de tête des pressions partielles en oxygène comprises entre 0.084 kPa et 21 kPa. La sortie du réacteur peut être connectée soit à un détecteur à photo-ionisation pour la mesure de la concentration totale en composés volatiles, soit à une cartouche Air-Toxic.

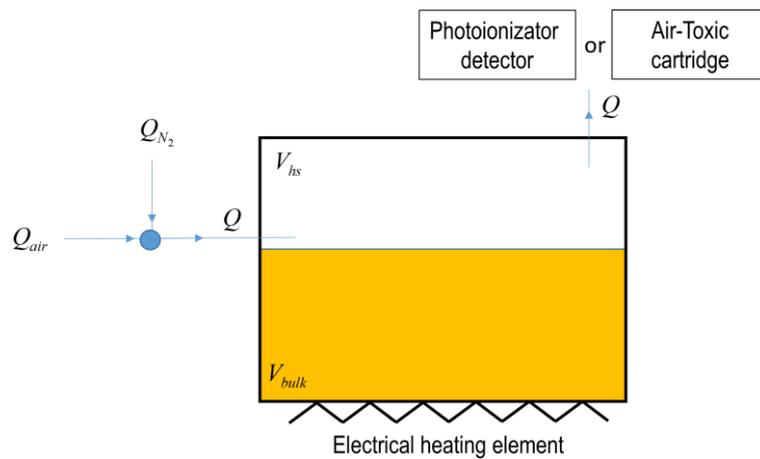


Figure 4.3 : Réacteur fermé pour mesurer la production de volatile en conditions d’oxygénation limitante.

L’identification des volatiles et les mesures de volatiles totaux ont été réalisées dans l’équipe NIMBE de l’UMR 3685 CEA-CNRS avant transmission à l’INRA pour en faire l’interprétation.

4.2. Méthodes

4.2.1. Températures locales des bains de friture

4.2.1.1. Par thermocouples

Les températures dans les différentes régions du bain de friture ont été mesurées avec des thermocouples (type K, TC SA, France) connectés à un système d'acquisition (chassie Ni cDAQ-9178 et module NI 9213, National Instruments, Austin, Texas, USA) à une fréquence de 3 Hz.

4.2.1.2. Par imagerie infrarouge

La température à la surface du bain d'huile a été imagée en utilisant une caméra thermique (modèle Ti9, Fluke, USA) réglée à une émissivité de 0.95.

4.2.2. Simulations 3D instationnaires des champs de température et de vitesses dans la friteuse durant la montée en température

Les simulations 3D instationnaires des champs de températures et de vitesse ont été réalisées au laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne (UMR 6303 CNRS-Université de Bourgogne Franche-Comté). L'interprétation des données a ensuite été faite dans le laboratoire d'accueil.

Cette partie résume la construction du modèle numérique et les grandes étapes de validation du modèle.

4.2.2.1. Construction du modèle numérique

Le modèle numérique à construire doit permettre de simuler les champs de vitesses et de températures lors de la montée en température d'une friteuse à résistance immergée (modèle Semi-Pro, 4L, 2000W décrite dans le § 4.1.3.1.2) jusqu'à la température de consigne.

D'un point de vue analytique, étant donnée la présence d'un problème de convection naturelle, l'hypothèse de Boussinesq, qui sous-tend que la densité évolue linéairement avec la température s'applique :

$$\beta = -\frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_p \quad (4.1)$$

où β est le coefficient de dilatation thermique volumétrique, ρ la densité de l'huile et T la température de l'huile. Dès lors, il est possible d'envisager des simulations CFD (Computational Fluid Dynamics)

et des mesures expérimentales en régime d'écoulement incompressible, et ainsi coupler les équations de l'hydrodynamique et de la chaleur dans de bonnes conditions. Pour un fluide donné (liquide ou gaz) et dans une cuve de dimension caractéristique connue et pour un mode de chauffe déterminé, les équations de bilan en instationnaire et incompressible se résument à l'équation de continuité (conservation de la masse), les 3 équations de Navier-Stokes (conservation de la quantité de mouvement) et l'équation de la chaleur (équation de l'énergie), qui, sous forme dimensionnelle s'écrivent, munies des conditions aux limites (Dirichlet ou Neumann), comme ci-dessous :

$$\begin{cases} \nabla \cdot \mathbf{v} = 0 \\ \rho \left(\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla \mathbf{v} \right) = -\nabla p + \mu \nabla^2 \mathbf{v} + \rho \mathbf{g} \\ \rho C_p \frac{dT}{dt} = \lambda \Delta T - \mathbf{v} \cdot \nabla T \end{cases} \quad (4.2)$$

où \mathbf{v} , p et T représentent les inconnues du problème en termes de champ de vitesse, pression et température, μ la viscosité dynamique de l'huile, C_p la capacité thermique massique de l'huile à pression constante, λ la conductivité thermique de l'huile et g l'accélération de la gravité.

En remaniant l'Eq (4.2), il est possible de reformuler le problème de façon adimensionnelle. Il est alors possible d'extraire un certain nombre de paramètres sans dimension, dont les principaux sont le nombre de Rayleigh, R_a et de Prandtl, P_r :

$$\begin{cases} R_a = \frac{\beta g \Delta T H^3}{\nu \kappa} \\ P_r = \frac{\nu}{\kappa} \end{cases} \quad (4.3)$$

où ΔT est l'écart maximal de température dans la cuve, H la dimension caractéristique de la cuve, ν la viscosité cinématique et κ la diffusivité thermique. Le nombre de Rayleigh compare le poids des termes de flottabilité aux termes diffusifs et le nombre de Prandtl compare le poids des termes de diffusion visqueuse aux termes de diffusion de chaleur.

Afin d'être en mesure de manipuler des lois universelles, il est intéressant de pouvoir disposer d'une solution adimensionnelle qui vérifie le principe de similitude. Cette solution adimensionnelle peut être construite soit : (i) à partir de la solution dimensionnelle des équations (1) généralement issue de mesures expérimentales ou de simulations dimensionnelles via un choix judicieux des grandeurs caractéristiques, ou (ii) calculée directement, ce qui est facilité par l'emploi de méthodes numériques de

type DNS (Direct Numerical Simulation) qui présentent l'avantage de pouvoir manipuler des équations sans dimensions.

A nombres de Rayleigh et de Prandtl fixés (pour une géométrie, un fluide, et un mode de chauffe donnés), la résolution des équations de bilans fournit les solutions à savoir champ de vitesse et de température et distribution de pression dans le fluide. Si l'on ne s'intéresse qu'à l'intensité globale des mouvements de convection, la seule connaissance du nombre de Nusselt, N_u , qui contrôle l'importance de la convection naturelle, par rapport au cas où les transferts thermiques se feraient uniquement par conduction, suffit à caractériser la performance thermique moyenne de la cuve. Il est défini par :

$$N_u = \frac{q_{conv}}{q_{cond}} \quad (4.4)$$

où q_{cond} représente la chaleur transférée par conduction et q_{conv} représente la chaleur transférée par convection.

4.2.2.2. Validation du modèle

Dans le cas d'une friteuse, le nombre de Rayleigh est de l'ordre de 10^6 - 10^7 pour des valeurs du nombre de Prandtl de l'ordre de 100, ce qui fait que les écoulements résultants sont turbulents, et la nature diffusive du fluide non négligeable.

La construction du modèle numérique, qui repose sur l'emploi du logiciel de simulation multiphysique Abaqus, est détaillée ici. Dans ce qui suit, il nous est nécessaire de justifier le choix du solveur, du schéma de discrétisation spatiale et temporelle, du type et de la finesse du maillage, du modèle de turbulence, du nombre d'itérations.

4.2.2.2.1. Manipulation des fichiers CAO

Les géométries des friteuses SEB sont créées par Autocad, qui permet de fournir des fichiers .stp ou .sat importés par la suite sur le mailleur Abaqus, en imposant un facteur de tolérance, afin de vérifier les éventuelles pertes d'informations sur les points, côtés et faces qui ont souvent lieu lors de la procédure d'export.

4.2.2.2.2. Maillage

A nombre de Rayleigh fixé, une étude possible de maillage (Figure 4.4) à travers l'influence du nombre de Prandtl a été réalisée. Les éléments hexaédriques et les éléments tétraédriques pour le maillage volumique ont été testés. Les éléments ont été choisis avec une dimension légèrement

supérieure à l'épaisseur de la couche limite, qu'il est possible d'estimer, d'après (Arroyo and Savirón, 1992) , par :

$$\delta = \frac{H}{2N_u} \quad (4.5)$$

Les couches limites ont été définies pour les surfaces représentant i) l'élément chauffant (car c'est à ce niveau que se développe puis se brise la couche limite thermique), ii) les parois latérales où siègent les pertes thermiques par conduction, et enfin iii) l'interface liquide/air où siègent les échanges convectifs avec l'environnement extérieur.

Issue de la validation du modèle sur un problème de convection de Rayleigh-Bénard dans une cuve parallélépipédique (Hartlep et al., 2005), la Figure 4.4 montre que pour les fluides à faible nombre de Prandtl (ex : air, $P_r=0.7$), le nombre de Nusselt (qui caractérise l'efficacité du transfert thermique par convection) est environ deux fois plus grand que pour le cas d'un fluide à haut nombre de Prandtl (ex : éthylène glycol $P_r=30$), et ce pour une même géométrie (cuve de dimension horizontale 10 fois supérieure à la dimension verticale) et un même nombre de Rayleigh (écart de température imposé entre les parois inférieure et supérieure, $Ra=107$). On remarque aussi que N_u converge plus rapidement pour $P_r=0.7$ que pour $P_r=30$; ceci s'explique par le fait que pour les fluides à haut nombre de Prandtl, plus visqueux, la dissipation des structures turbulentes par diffusion visqueuse sur les parois est plus intense, et de ce fait l'écoulement atteint plus rapidement les petites échelles de turbulence. Par conséquent, la couche limite thermique doit être plus finement maillée afin de mieux représenter ces fines échelles, et donc le nombre de Nusselt converge plus vite jusqu'à 700 000 mailles.

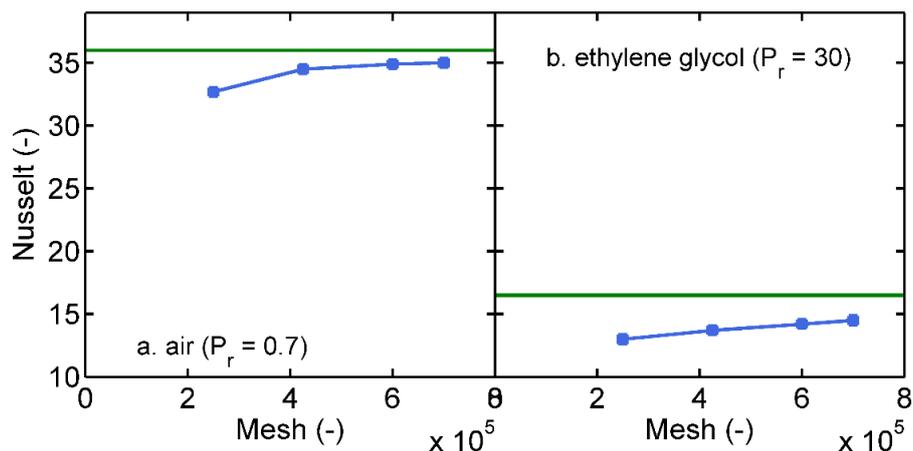


Figure 4.4 : Résultats du nombre de Nusselt pour différents maillages, pour une même géométrie de cuve et deux valeurs de P_r : $P_r=0.7$ (a) et $P_r=30$ (b).

Les simulations ont été réalisées jusqu'à atteindre le régime stationnaire. D'après Hartlep et al. (2005).

4.2.2.2.3. Modèles de turbulence

Le modèle k-epsilon Realizable est recommandé pour ce type de problèmes, notamment pour les grands nombres de Prandtl, étant donné que ce modèle décrit correctement les situations où il y a équilibre entre les termes de production d'énergie turbulente (généralement liés aux plus grosses cellules de convection qui sont fortement influencées par la forme des éléments chauffants) et les termes dissipatifs par diffusion visqueuse sur les parois où les cellules sont plus petites et peuvent atteindre de très petites échelles. A noter qu'il est nécessaire d'initialiser les paramètres liés à la turbulence, en l'occurrence l'intensité et la dissipation turbulente.

4.2.2.2.4. Schéma numérique et discrétisation

Avec les ordres de grandeur en termes de nombres de Rayleigh et de Prandtl, le schéma optimal est le schéma SIMPLE. Pour la discrétisation des termes de gradients spatiaux, on choisit Least Squares Cell Based, PRESTO pour les termes de pression, Second Order Upwind pour le modèle k-epsilon Realizable, Second Order Upwind pour les termes d'énergie, et enfin la discrétisation temporelle (pas temporel : 0,05 s) est du second ordre également. Par ailleurs, il est conseillé de réduire les facteurs de sous-relaxation pour aider à la convergence des résidus.

4.2.3. Oxydation des huiles

Les échantillons oxydés ont été produits selon deux modalités : i) à différents temps de friture dans le réacteur à bulles homogène et ii) à différentes positions dans la friteuse à zone froide. Le nombre d'échantillons collectés dans le bain et les mesures réalisés sont référencés dans le Tableau 4.4.

Tableau 4.4 : Base de données spectrales et mesures de références.

Deep-fryer	Oil	Oil temperature (°C, ±1 °C)	ATR FTIR spectra (period 0-8 hours)			Reference kinetics data (period 0-8 hours)					
			Number of spectra	Sampling interval (variable)		Number of sampling times				Sampling interval (variable)	
				min	max	PI	CD	PA	FFA	min	max
Bubbling reactor [1]	SO	140	19	4	30	90	112	90	0	5	15
		160	20	3	30	16	23	23	0	15	45
		180	19	5	30	79	98	76	7	5	30
	HOSO	140	16	4	90	22	22	22	0	15	30
		160	16	5	120	19	16	17	0	15	30
		180	20	3	30	24	53	17	0	15	30
Deep-fryer including a cold region [2]	SO	Top : 140	10	10 samples at steady state		n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
		Middle : n.d.	10								
		Bottom : 120	10								

[1] : (Patsioura et al., 2017), [2] : this work ; n.d. not determined

4.2.3.1. Échantillons collectés à différents temps de friture dans le réacteur à bulles homogène pour calibrer et valider la méthode FTIR

La capacité à reconstruire les cinétiques d'oxydation en condition de friture a été testée en collectant des échantillons d'huile de 1 mL dans le réacteur à bulles. Les échantillons ont été collectés aux mêmes moments que ceux collectés par Patsioura et al. (2017) afin de les comparer. Les conditions sont décrites sur la Figure 4.2a et le Tableau 4.4. Pour résumer : un débit d'air de 17 L·min⁻¹, une pression partielle en O₂ de 21 kPa et trois températures (140, 160 et 180°C) ont été appliqués sur deux huiles (SO et HOSO) pour cette expérience. Les échantillons collectés ont été refroidis rapidement dans l'azote liquide puis stockés à -80°C avant analyse.

4.2.3.2. Échantillons collectés à différentes positions dans une friteuse à zone froide pour mettre en évidence une ségrégation des réactions d'oxydation

Des échantillons ont été collectés depuis la friteuse à gradients de température et d'oxygène (Figure 4.2b). Une température de consigne de 140°C a été choisie pour la région supérieure oxygénée (17 L·min⁻¹, pression partielle en oxygène de 21 kPa). Dix échantillons de 1 mL ont été collectés à trois profondeurs différentes (140, 80 et 9 mm) afin de prélever de l'huile dans les trois compartiments. Les échantillons ont ensuite été refroidis dans l'azote liquide et stockés à -80°C avant analyse FTIR.

4.2.4. Mesures de références des produits d'oxydation

4.2.4.1. Mesures dans le bain d'huile

Les échantillons et mesures de références ont été réalisés selon les protocoles décrits par Patsioura et al. (2017). L'indice de peroxyde (PI) a été mesuré selon la méthode AOCS Cd 8-53 standard (AOCS, 1999). Les résultats sont exprimés en moles équivalentes d'hydroperoxydes par kg d'huile. L'indice de diènes conjugués (CD) a été déterminé en mesurant l'absorbance d'échantillons dissouts dans l'isooctane à $233 \text{ nm} \pm 2 \text{ nm}$ comme décrit dans la méthode officielle AFNOR NR EN ISO 3656 (AFNOR, 2011). Il est exprimé en moles de diènes conjugués par kg d'huile en supposant un coefficient d'extinction molaire de $25,000 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Hood, 1996). L'indice de para-anisidine (PA) a été estimé en suivant la méthode IUPAC 2.504 (IUPAC, 1992). L'indice d'acidité a été mesuré en neutralisant les acides gras libres avec de l'hydroxyde de potassium (AFNOR, 2009).

Le taux de composés polaires (TPC) a été déterminé avec un Testo (modèle 270, Testo A. G., Germany) par mesure capacitive. Le bullage a été arrêté durant la mesure. Les mesures de TPC en conditions de vieillissement accéléré ont été comparées avec des mesures obtenues pour des cycles de friture standards dans le même modèle de friteuse (modèle F40-A, SEB, France) mais sans bullage et sans capot. Un cycle standard de 120 minutes comprend une rampe de chauffage de 10-15 minutes jusqu'à la température de consigne (140°C , 160°C ou 180°C) suivie d'un maintien en température de 15-20 minutes et une période de refroidissement de 90 minutes à température ambiante.

4.2.4.2. Identification des composés volatiles

Les composés volatiles piégés dans la cartouche air-Toxic ont été identifiés GC-MS. L'air piégé dans les ampoules et les condensats de volatiles ont été analysés par GC-MS/FID. Le Tableau 4.5 résume les configurations et les paramètres utilisés pour les deux techniques chromatographiques.

Tableau 4.5 : Configurations et paramètres deux techniques chromatographiques utilisés pour identifier les composés volatiles.

Chromatography technic	Gas chromatography associated to Mass Spectrometry (GC-MS)	Gas chromatography coupled with Mass Spectrometry and Flame Ionization Detector (GC-MS/FID)	
Apparatus	<ul style="list-style-type: none"> • Thermal desorbtor ATD 650 Perkin Elmer. • Gas chromatography (GC Clarus Perkin Elmer) associated to mass spectrometry (Masse Clarus 600 Perkin Elmer) • Column : Elite WAX 30 m × 0.25 mm × 0.5 μm 	<ul style="list-style-type: none"> • Gas Chromatography (Agilent 6890N Network) associated to Mass Spectrometer (Agilent 5975 Inert Mass Selective Detector) and Flame Ionization Detector • Column: DB 5MS 29.8 m × 0.32 mm × 0.5 μm 	
Desorption program	<ul style="list-style-type: none"> • Valve temperature de valve: 250°C • Transfer line temperature: 250°C • Desorption tube temperature: 320°C • Desorption time : 15 min • Low trap temperature : 10°C • High trap temperature : 320°C • Trap hold time : 12 min • Desorption flow : 40 ml·min⁻¹ • Split : 50 ml·min⁻¹ 	-	
Chromatography program	<ul style="list-style-type: none"> • Vector gas: Helium • Oven: 35°C for 5 min, 5°C·min⁻¹ until 130°C, 10°C·min⁻¹ until 240°C 	<ul style="list-style-type: none"> • Mode: Splitless • Vector gas: Helium (flowrate 1 mL·min⁻¹) • Injection volume : 200 μL • Oven: 35°C during 1 min; heating ramp of 5°C·min⁻¹ up to 250°C and hold for 1 min. 	
Detection program	<ul style="list-style-type: none"> • Scan m/z : from 40 to 300 • Scan time : 0.1 min • Inter scan delay : 0.02: • Trap emission : 50 	MS	FID
		<ul style="list-style-type: none"> • MS source temperature: 230°C • Solvent delay: 0 min • Scan m/z : 29 - 600 • Scan time : 0.5 min 	<ul style="list-style-type: none"> • Temperature: 250°C • Air flow: 400.0 mL·min⁻¹ • Hydrogen flow: 40.0 mL·min⁻¹ • Makeup gas: nitrogen

4.2.5. Acquisition et traitements des spectres infrarouges

4.2.5.1. Acquisition

Les spectres FTIR ont été acquis en mode ATR (diamant type IIIa contrôlé en température) à 23°C±0.5°C. Les spectres d'huiles ont été mesurés face à l'air en tant que référence entre 3600 cm⁻¹ et 600 cm⁻¹ avec une résolution de 2.5 cm⁻¹ sur un spectrophotomètre Vector 33 (Bruker Optics GmbH, Allemagne), équipé d'un séparateur de faisceau en KBr et un détecteur thermique (triglycine sulfate deutérée). Les spectres ont été accumulés sur 64 ou 128 scans, prenant environ une à deux minutes pour chaque spectre.

4.2.5.2. Traitements numériques

La déconvolution des bandes d'absorption a été réalisée selon une méthode décrite par Nguyen et al. (2015). Premièrement, la position et la largeur des pics sont déterminées en appliquant un algorithme de poursuite (meilleure projection des pics dans chaque ROI). Cette stratégie permet de

suivre d'éventuels décalages de pics ou d'identifier l'absence de pic (en cas d'espèce chimique non suffisamment accumulée ou entièrement dégradée). Une fois que le nombre de pics observables et leurs caractéristiques ont été extraits, une déconvolution est appliquée.

4.2.6. Interprétation quantitative des spectres déconvolués

4.2.6.1. Spectres typiques d'une huile oxydée et identification des ROIs et pics associés

Au cours des travaux pionniers sur l'effet de l'oxygène sur le spectre d'absorption des esters insaturés dans le moyen infrarouge, une bande d'absorption vers 3448 cm^{-1} fût assignée aux composés hydroxylés (Gamble and Barnett, 1940). Comme résumé O'Connor (1956), les principales bandes d'absorption utiles pour suivre la formation des composés oxydés ont été assignées au fil des ans : 1724 cm^{-1} pour la double liaison C=O des aldéhydes (Henick, 1951), 3020 cm^{-1} pour les insaturations cis (Sinclair et al., 1952). Comparativement aux autres fonctions chimiques, l'interprétation quantitative de la bande d'absorption des hydroperoxydes reste problématique et nécessite un traitement particulier détaillé dans les sections suivantes.

La Figure 4.3 présente l'évolution typique de l'huile de tournesol oxydée durant 8 heures à pression atmosphérique quand la dissolution de l'oxygène n'est pas limitante (protocole détaillé par Patsioura et al. (2017)). Des spectres similaires ont été présentés par Mallégol et al. (2000b), Poiana et al. (2015), Zhang et al. (2015a) et Safar et al. (1994).

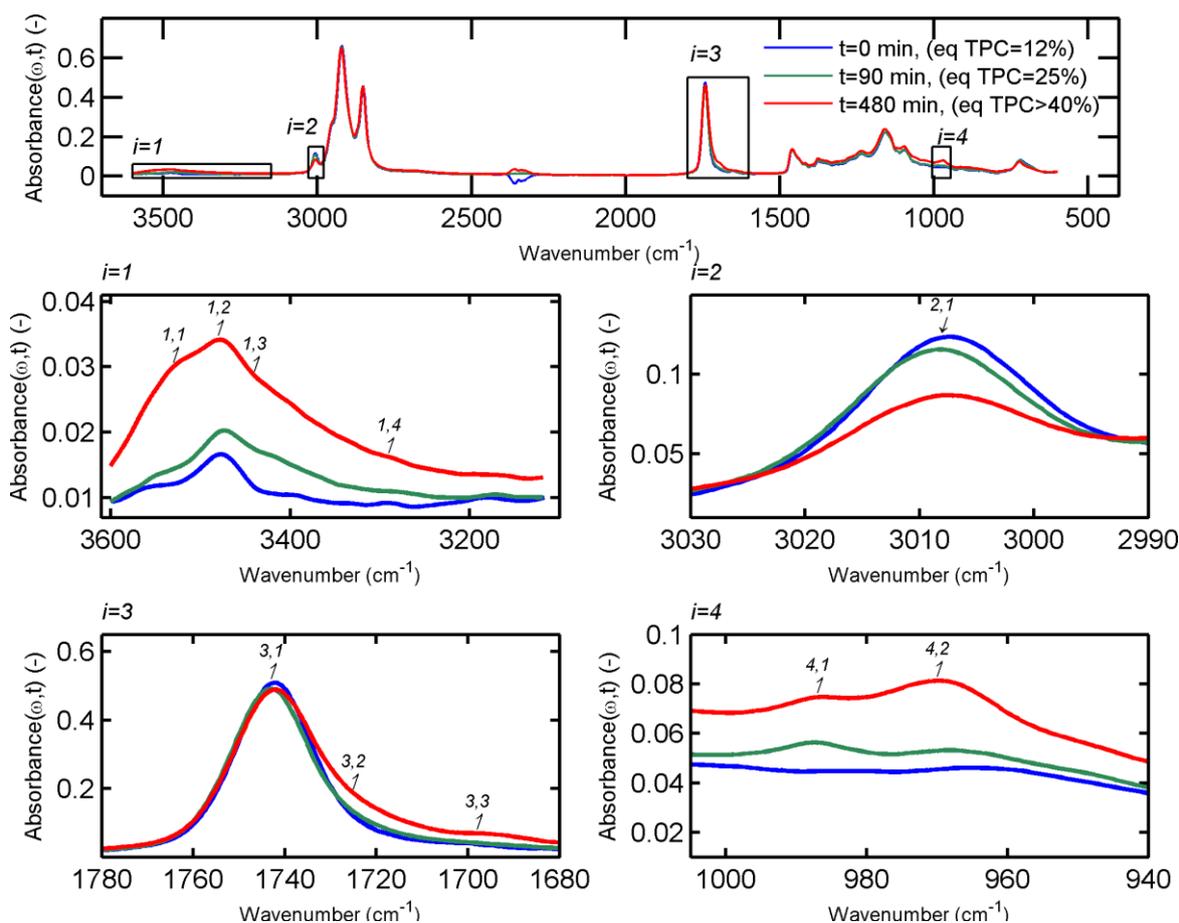


Figure 4.5: Spectres FTIR (mode ATR) d'huile de tournesol chauffée à 140°C pendant 0, 90 et 480 minutes dans les conditions décrites par Patsioura et al. (2017).

Les spectres correspondant aux ROIs $i=1..4$ sont détaillés avec des pics identifiés dans le Tableau 4.6. La bande proche de 2380 cm^{-1} est associée à l'absorption du CO_2 atmosphérique.

Le Tableau 4.5 présente les dix bandes d'absorption identifiée dans les quatre ROIs et leur interprétation (Dugan et al., 1949; Fukuzumi and Kobayashi, 1972; Nakanishi, 1977; Lacoste and Carlsson, 1992; van de Voort et al., 1994a; van de Voort et al., 1994b; van de Voort et al., 1995; Dubois et al., 1996; Guillén and Cabo, 1997; Gupta and Brinkley, 1998; Guillén and Cabo, 1999; Golub et al., 2012). Les pics sont identifiés par le double indice i,j où $i=1..4$ est l'index du ROI considéré et $j=1..n_i$ l'index du pic.

4.2.6.2. Décomposition des spectres

Quatre régions d'intérêt distinctes ont été identifiées et notées :

$$S_{measured}^{(\omega,t)} = \sum_{i=1}^4 S_i^{(\omega,t)} + S_{unexplained}^{(\omega,t)} + \varepsilon^{(\omega,t)} \quad (4.6)$$

avec $\left\langle S_k^{(t)} \cdot S_l^{(t)} \right\rangle_{\substack{k=1..4,unexplained \\ l=1..4,unexplained}} = 0$ when $k \neq l$. $\varepsilon^{(t)}$ est un vecteur codant le bruit aléatoire.

En suivant le même principe que (Nguyen et al., 2015), chaque ROI est décomposée en une somme de Gaussiennes notées $I_{i,j}^{(\omega)}$, pondérées par un coefficient $\alpha_{i,j}^{(t)}$ et une ligne de base $B_i^{(\omega)}$:

$$S_i^{(\omega,t)} = \sum_{j=1}^{n_i} \alpha_{i,j}^{(t)} I_{i,j}^{(\omega)} + B_i^{(\omega)} \quad (4.7)$$

with $I_{i,j}^{(t)} = \exp\left(-\left(\frac{\omega_{i,j}}{0.6006w_{i,j}}\right)^2\right)$ centrées en $\omega_{i,j}$ et de largeur $w_{i,j}$. L'aire de chaque pic est définie

par :

$$A_{i,j}^{(t)} = \alpha_{i,j}^{(t)} \sqrt{\pi} 0.6006w_{i,j} \quad (4.8)$$

Les Eqs (4.6)-(4.8) et leurs déconvolutions sont implémentées dans un projet open-source (Vitrac, 2013).

Tableau 4.6 : Principales bandes d'absorption identifiées dans les huiles oxydées (dans la littérature et dans cette étude) et leurs interprétations

Peak index (i,j)	Absorption band used in this work for oxidized oil		Band assignment found in literature		
	$\omega_{i,j}$ (cm ⁻¹)	$w_{i,j}$ † (cm ⁻¹)	Position (cm ⁻¹)	Interpretation in oil	Sample used for assignment
-	-	-	3640 ^[1] -3625 ^[2]	v O-H (Non-bonded alcohols) ^[1,2]	OML ^[2] , 1-pentanol ^[1]
1,1	3561	199.9	3554 ^[3] 3600-3500 ^[2, 4]	v OO-H (Non-bonded hydroperoxides) ^[2] v O-H, alcohols ^[4] , (H-bonded, dimeric alcohols) ^[3]	OML ^[2] , alcohol ^[3] , edible oils ^[4]
1,2	3482	132.7	3467-3474 ^[4-7]	o C=O (esters) ^[4,5,7] v O-H (H-bonded linear dimeric alcohols) ^[6]	Mix ^[5] , heptanol (ab initio calculations) ^[6] , edible oils ^[4,7]
1,3	3423	278.0	3430-3458 ^[2,3,8] 3424 ^[6] -3430 ^[3]	v OO-H (H-bonded, hydroperoxides) ^[2,3,8] v O-H (H-bonded ^[6,8] , trimeric alcohols ^[6])	OML ^[2,8] , heptanol (ab initio calculations) ^[6] , oxidized LLDPE ^[9]
1,4	3294	388.9	3239-3402 ^[6]	v O-H (H-bonded, tetrameric alcohols ^[6] , carboxylic acids ^[5,10])	Heptanol (ab initio calculations) ^[6] , mix ^[5,10]
2,1	3008	43.7	3004-3011 ^[7,11]	v C=C-H (<i>cis</i> isolated double bond of fatty acids) ^[3,4,7]	Oxidized triglycerides ^[11] , edible oils ^[4,7]
3,1	1745	43.2	1743-1746 ^[4,5,7]	v C=O ^[3,7] (Esters) ^[4,5,7]	Mix ^[5] edible oils ^[4,7]
3,2	1725	49.3	1727-1728 ^[4,12]	v CH=O ^[3] (Saturated aldehydes) ^[4,12]	Canola oil ^[12] , edible oils ^[4]
3,3	1700	52.4	1689-1697 ^[12]	v CH=O ^[3] (Unsaturated aldehydes) ^[12]	Canola oil ^[12]
4,1	990	44.2	983-988 ^[10, 4]	δ C=HC-CH=C ^[3] (<i>trans-trans</i> conjugated dienes) ^[4,11]	Oxidized safflower and cotton seed oil ^[10] , edible oils ^[4]
4,2	968	54.2	967-976 ^[4,7,10,11]	δ C=C-H ^[3,7] (<i>trans</i> isolated double bond of fatty acids) ^[4,7,10]	Oxidized triglycerides ^[11] , edible oils ^[4,7]

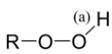
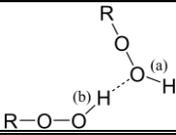
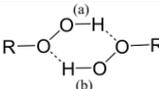
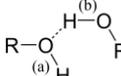
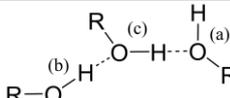
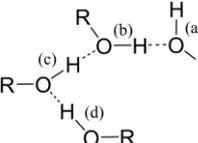
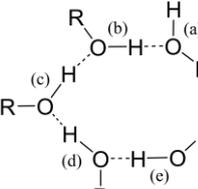
- : not visible in this work; **v**: stretching; **δ**: bending; **o**: overtone; OML: oxidized methyl linoleate; Mix: oil, *t*-butyl hydroperoxide, oleic acid, water and glycerides; LLDPE: linear low density polyethylene; †: width of two standard deviations

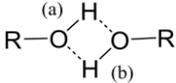
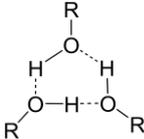
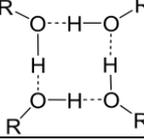
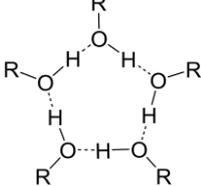
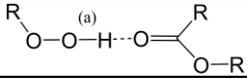
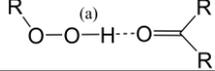
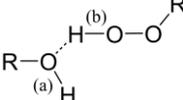
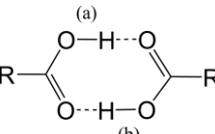
[1]: (Gupta and Brinkley, 1998), [2]: (Fukuzumi and Kobayashi, 1972), [3]: (Nakanishi, 1977), [4]: (Guillén and Cabo, 1999), [5]: (van de Voort et al., 1994a), [6]: (Golub et al., 2012), [7]: (Guillén and Cabo, 1997), [8]: (Dugan et al., 1949), [9]: (Lacoste and Carlsson, 1992), [10]: (van de Voort et al., 1994b), [11]: (van de Voort et al., 1995), [12]: (Dubois et al., 1996)

4.2.6.3. Interprétation quantitative du ROI $i=1$

Le ROI 1 collecte les bandes d'absorption des composés hydroxylés dans les conditions de mesures. Dans cette étude, les bandes d'absorptions ont été associées aux groupes hydroxyles isolés ainsi qu'à ceux impliqués dans des liaisons hydrogènes multiples coopératives comme illustrées dans le Tableau 4.6. Ces interactions incluent des liaisons hydrogènes entre des hydroperoxydes, alcools et acides carboxyliques sous formes de dimères, trimères et tétramères (Huggins, 1936; Yablonskii, 1972; Śliwiok et al., 1974). La région $i=1$ a donc été interprétée comme une somme de quatre pics se chevauchant comprenant des composés hydroxylés impliqués dans des liaisons hydrogènes faibles ($j = 1$) et plus fortes ($j = 2..4$). En cours d'oxydation, il est attendu que les combinaisons possibles de liaisons hydrogènes entre espèces oxydées augmentent.

Tableau 4.7 : Assignment des bandes d'absorption des fonctions hydroxyles associées en liaisons hydrogènes coopératives entre produits d'oxydation

Association	Scheme	O-H stretching band (cm ⁻¹)	Examples of oil oxidation products or similar	Ref.
Free hydroperoxide		(a): 3554 or 3550	TBHP, MOHP	(Walling and Heaton, 1965; Fukuzumi and Kobayashi, 1972)
Linear dimer hydroperoxide		(a) : n.d. (b) : 3450	MOHP	(Fukuzumi and Kobayashi, 1972)
Cyclic dimer hydroperoxide		(a-b):3400	TBHP	(Walling and Heaton, 1965)
Free alcohol		(a): 3636 or 3603	pentanol, heptanol	(Smith, 1951; Golub et al., 2012)
Linear dimer alcohol		(a):3623 or 3603 (b): 3500 or 3474	pentanol, heptanol	(Smith, 1951; Golub et al., 2012)
Linear trimer alcohol		(a): 3623 or 3603 (b): 3500 or 3413 (c):3378 or 3376	pentanol, heptanol	(Smith, 1951; Golub et al., 2012)
Linear tetramer alcohol		(a): 3603 (b): 3305 (c): 3392 (d): 3402	heptanol	(Golub et al., 2012)
Linear pentamer alcohol		(a): 3603 (b): 3330 (c): 3288 (d): 3239 (e): 3337	heptanol	(Golub et al., 2012)

Cyclic dimer alcohols		3623<(a-b)<3378	alcohols	(Smith, 1951)
Cyclic trimer alcohols		3429 3424 3386	heptanol	(Golub et al., 2012)
Cyclic tetramer alcohol		3320 3289 3278 3218	heptanol	(Golub et al., 2012)
Cyclic pentamer alcohols		3294 3278 3250 3244 3185	heptanol	(Golub et al., 2012)
Linear dimer (hetero)		(a): 3442	esters and TBHP	(Yablonskii, 1972)
Linear dimer (hetero)		(a): n.d.	carbonyls compounds and TBHP	(Yablonskii, 1972)
Linear dimer (hetero)		(a-b): n.d.	hydroperoxides and alcohols	(Yablonskii, 1972)
Cyclic dimer carboxylic acids		(a-b): 3300-3100	formic acid, acetic acid	(Witkowski, 1967; Florio et al., 2003)

4.2.6.3.1. Estimateur de la concentration en hydroperoxydes pour de fortes concentrations

Pour des quantités suffisamment importantes d'hydroperoxydes (au-dessus de 10^{-2} mol·L⁻¹) et à température ambiante, les hydroperoxydes sont principalement associés sous forme de dimères linéaires (Meshcheryakov et al., 1955; Yablonskii, 1972) ou cycliques (Yablonskii et al., 1973). Les hydroperoxydes peuvent être ainsi quantifiés par le large pic correspondant ($j = 3$). Néanmoins, ce pic n'étant pas spécifique des hydroperoxydes (voir le Tableau 4.5 et le Tableau 4.6), un bilan correctif prenant en compte les interactions hydrogènes possibles entre hydroperoxydes, alcools et acides doit être appliqué afin de ne pas surestimer la concentration en hydroperoxydes. Le bilan apparent entre hydroperoxydes, alcools et acides a été écrit de la manière suivante :

$$PI(t) = a_{1,3}\Delta A_{1,3}(t) - a_{1,1}\Delta A_{1,1}(t) - a_{1,2}\Delta A_{1,2}(t) - a_{1,4}\Delta A_{1,4}(t) + PI(t=0) \quad (4.9)$$

où $\{a_{1,j}\}_{j=1..4}$ sont des nombres positifs et $\Delta A_{i,j}(t) = A_{i,j}(t) - A_{i,j}(t=0)$. En pratique, ces coefficients ont été déterminés depuis les cinétiques d'oxydation à faibles températures quand les hydroperoxydes se sont accumulés.

4.2.6.3.2. Estimateurs des hydroperoxydes à faibles concentrations

Quand la dimérisation des hydroperoxydes est improbable en conditions de mesures (en cas de faible concentration en hydroperoxydes), l'estimateur décrit précédemment est inutilisable. Dans ces conditions, le pic $j=1$, correspondant à la fonction hydroxyles des alcools non engagés dans des liaisons hydrogènes domine. En remarquant que les alcools sont un produit de décomposition des hydroperoxydes (voir Eqs. (2.30) et (2.32)), un nouvel estimateur de la concentration en hydroperoxydes tenant compte du modèle de connaissance peut être proposé. Selon l'Eq. (2.33) et en considérant une décomposition bimoléculaire majoritaire des hydroperoxydes :

$$\frac{d[LOH]}{dt} = k_t [LH][LOOH]^2 \quad (4.10)$$

En écrivant $[LOOH] = \sqrt{\frac{1}{k_t [LH]} \frac{d[LOH]}{dt}}$ puis en remplaçant $[LOH]$ par $A_{1,1}$ (voir Tableau 4.5 et

Figure 4.3), on obtient l'estimateur :

$$\frac{d}{dt} PI(t) = \frac{a_{1,1}^d}{2} \frac{\frac{d^2 A_{1,1}(t)}{dt^2}}{\sqrt{\frac{dA_{1,1}(t)}{dt}}} \quad (4.11)$$

où $a_{1,1}^d$ est un coefficient à déterminer.

4.2.6.3.3. Estimateur de la concentration en acides carboxyliques

La concentration en acides carboxyliques (FFA) provenant de l'oxydation des aldéhydes (Mallégol et al., 1999, 2000a; Mallégol et al., 2000b) est proportionnelle à l'air du pic 1,4 (van de Voort et al., 1994a) :

$$FFA(t) - FFA(t=0) = a_{1,4}^{FFA} \Delta A_{1,4}(t) \quad (4.12)$$

avec $a_{1,4}^{FFA}$ est un coefficient de proportionnalité différent de $a_{1,4}$.

4.2.6.4. Interprétation quantitative des ROI i=2..4

Les estimateurs des diènes conjugués et des isomères cis-trans, notés CD , cis et $trans$ respectivement ont été définis par :

$$\begin{aligned}CD(t) - CD(t=0) &= a_{4,1} \Delta A_{4,1}(t) \\cis(t) - cis(t=0) &= a_{2,1} \Delta A_{2,1}(t) \\trans(t) - trans(t=0) &= a_{4,2} \Delta A_{4,2}(t)\end{aligned}\tag{4.13}$$

où $a_{2,1}$, $a_{4,1}$ et $a_{4,2}$ sont des constantes positives.

L'indice de para-anisidine mesure la quantité de 2-alkenal et 2,4-alkadiène. Cet indice peut être estimé via la bande d'absorption des aldéhydes insaturés (pic 3,3 vers 1698 cm^{-1} , voir Tableau 4.5 et Figure 4.5) :

$$PA(t) - PA(t=0) = a_{3,3} \Delta A_{3,3}(t)\tag{4.14}$$

La quantité d'aldéhydes saturés peut être également estimée depuis le pic 3,2 vers 1725 cm^{-1} :

$$SA(t) - SA(t=0) = a_{3,2} \Delta A_{3,2}(t)\tag{4.15}$$

La quantité totale d'aldéhydes, TA a été estimée en cumulant les équations (0.12)-(0.13) :

$$TA(t) - TA(t=0) = PA(t) + SA(t) = a_{3,2} \Delta A_{3,2}(t) + a_{3,3} \Delta A_{3,3}(t)\tag{4.16}$$

4.2.6.5. Coefficients de calibration

Les coefficients de calibration $\{a_{i,j}\}$ des équations (4.9), (4.11)-(4.16) sont déterminés par la méthode des moindres carrés non négatifs présentée dans le chapitre 23 de Lawson and Hanson (1995). L'intervalle de confiance à 95% a été estimé par bootstrapp (500 échantillons).

4.2.7. Détermination des constantes de réactions de décomposition des hydroperoxydes

Une base de données de cinétiques de décomposition d'hydroperoxyde d'acides gras a été constituée en collectant des résultats de la littérature ainsi que des résultats acquis dans le réacteur à bulles. L'ensemble des données est résumé dans le Tableau 4.8.

Tableau 4.8 : Base de données de cinétiques de décomposition des hydroperoxydes

Origin of hydroperoxydes	Proportion of unsaturated fatty acids			Temperature (°C)	Decomposition time (h)	Measurements	References
	C _{18:1}	C _{18:2}	C _{18:3}				
Linoleic acid	0	100	0	100	120	4	(Nishiike et al., 2000)
				170	40	5	
				50	-	-	
				40	192	5	(Natake and Danno, 1973)
SO	22	67	0	140	4	14	This work
				160	1.5	12	
				180	1.5	6	
Methyl linoleate	0	100	0	60	275	6	(Hopia et al., 1996)
				120	2.5	9	(Yanishlieva, 1973)
				130	1.3	7	
				140	1	8	
HOSO	85	15	0	140	2.5	9	This work
				160	2.5	7	
				180	2.5	8	
Methyl oleate	100	0	0	80	20	5	(Mochida and Yamada, 1975)
					30	11	(Mochida and Yamada, 1985)
				85	7	8	(Kawano et al., 1989)
				100	7	14	
				105	7	10	
				110	7	7	
				120		14	
				80	20	5	(Mochida and Yamada, 1975)
				85	8.3	5	(Hatate et al., 1989)
				100			
				105			
Ethyl oleate	100	0	0	110	2	5	(Hatate et al., 1989)
				120	2	5	Hatate et al., 1989)
				125	1.5	5	(Hatate et al., 1986)
				140	2	5	Hatate et al., 1989)
					0.6	5	(Hatate et al., 1986)

Chaque cinétique a été obtenue de manière à prévenir l'étape de propagation. Deux stratégies sont possibles : i) décomposer les hydroperoxydes dans une huile saturée et ii) décomposer les hydroperoxydes en anoxie (sous bullage d'azote par exemple).

Dans le cadre de ce travail, des cinétiques de décomposition d'huile provenant d'huile SO ont été réalisées dans le réacteur à bulles. La première phase de la méthode consiste à produire des hydroperoxydes de manière contrôlée sous bullage d'oxygène. Les conditions opératoires ont été sélectionnées d'après les résultats de Patsioura et al. (2017). Pour de l'huile SO à 140°C avec un bullage de 17 L·min⁻¹, 115 minutes d'oxydation permettent de produire des hydroperoxydes pour atteindre une concentration d'environ 0.13 mol·kg⁻¹ (voir Figure 4.6). La seconde phase de la méthode consiste à décomposer les hydroperoxydes sans réaction de propagation. Pour cela le bullage est basculé de l'oxygène vers l'azote et la température est passée de la température de production (140°C) à la température de décomposition désirée (140°C, 160°C ou 180°C). Des prélèvements sont effectués en cours d'oxydation afin de quantifier les hydroperoxydes par FTIR.

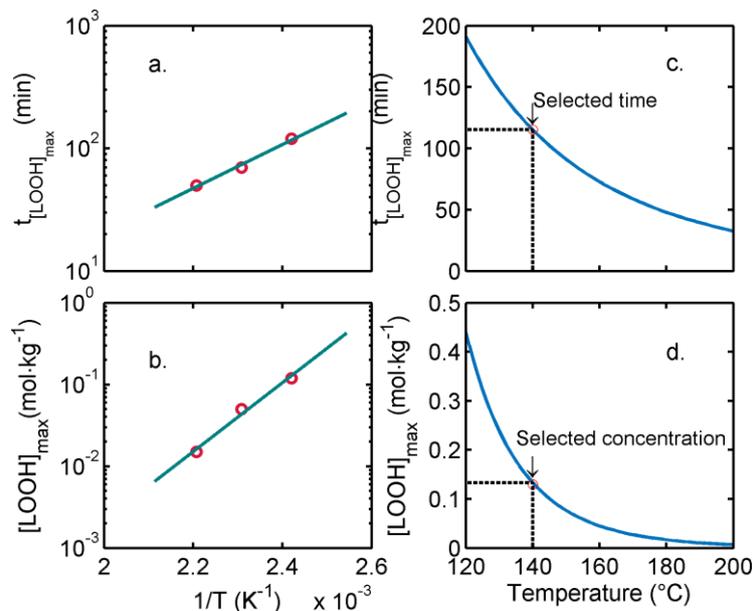


Figure 4.6 : Temps nécessaires pour atteindre la concentration maximale en hydroperoxyde dans un réacteur à bulles selon la température (a,c) et concentration maximale (b,d)

4.2.7.1. Validation du modèle

La validation du modèle chimique est réalisée sur réacteur à bulles pour l'huile SO. L'huile est d'abord enrichie en LOOH sous bullage d'oxygène (17 L·min⁻¹) à 140°C. Le réacteur est ensuite mis en anoxie sous bullage d'azote (5 L·min⁻¹) et soumis à des cycles de températures. Des prélèvements

d'huiles sont effectués pour quantification des LOOH par FTIR. La température du bain d'huile pendant la phase d'anoxie est enregistrée (3 Hz).

4.2.8. Évaluation multi-échelle de la teneur en eau et en huile

Différentes méthodes d'évaluation de la teneur en huile ont été utilisées dans cette étude afin d'accéder à des teneurs en huiles globales dans le produit ou plus locales à l'échelle de compartiments constitutifs de la frite (croûte, arêtes, coins, cœur etc.). La Figure 4.8 résume l'ensemble des méthodes employées pour estimer les teneurs en huile et en eau et les possibles validations croisées possibles.

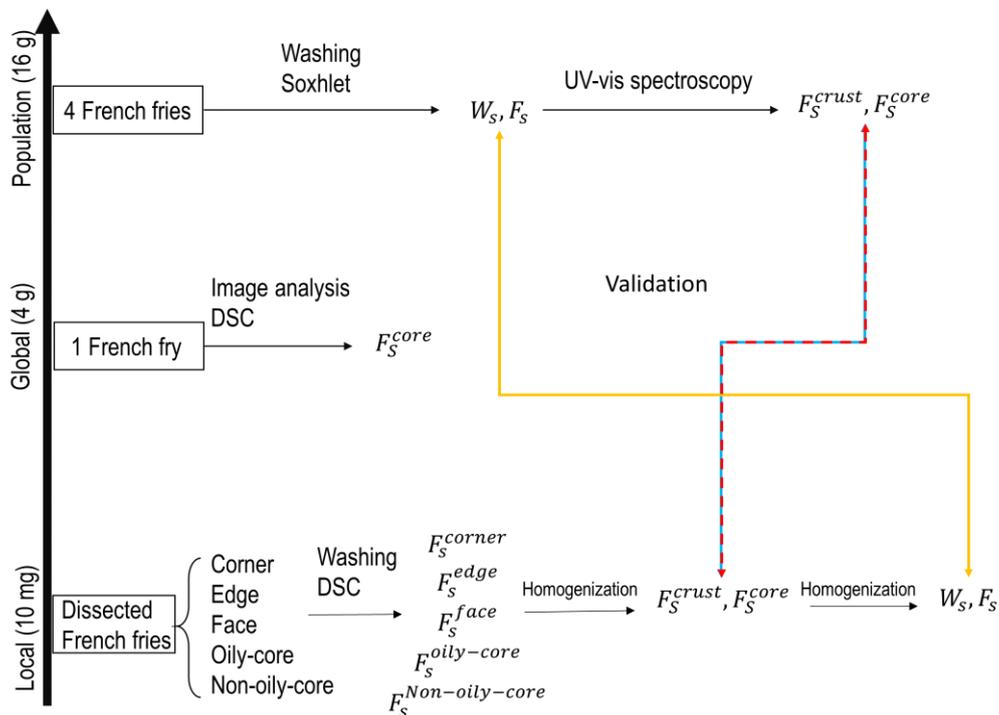


Figure 4.7 : Méthodes employées pour estimer les teneurs en huile et en eau et les possibles validations croisées possibles.

4.2.8.1. Marquage temporel de l'huile en cours de friture

Afin de distinguer à la fois les périodes et les zones d'imprégnation en huiles, la méthode des trois bains d'huile décrite par Patsioura et al. (2016) a été utilisée (Figure 4.8).

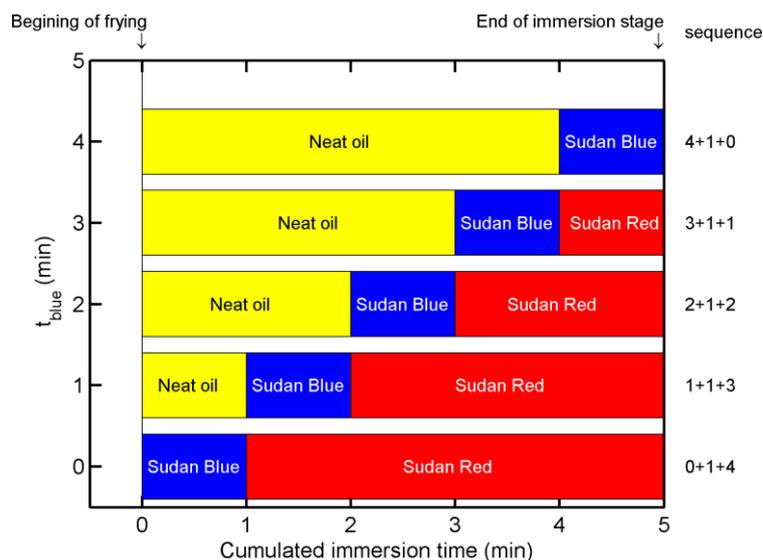


Figure 4.8 : Méthode de marquage temporel de l'huile de friture.

Cette méthode consiste à frire les échantillons dans trois bains d'huile : un temps t_1 dans un bain d'huile non marquée, un temps t_2 dans un bain d'huile marquée avec du Sudan Blue (2000 ppm) et un temps t_3 dans un bain d'huile marqué avec du Sudan Red (2000 ppm). Les propriétés du Sudan Blue et du Sudan Red sont résumées dans le Tableau 4.9). En gardant $t_1+t_2+t_3 = 5$ min différentes séquences de friture sont réalisées afin de faire varier la période de friture dans l'huile marquée par le Sudan Blue de la première minute de friture (séquence 0+1+4) à la dernière minute de friture (séquence 4+1+0).

Tableau 4.9: Propriétés des colorants Sudan Red et Sudan Blue

Common name (CAS number)	Chemical name	Molecular structure	Spectrum property	Melting Point (°C)
Sudan Reg G (1229-55-6)	1-[(E)-(2-Methoxyphenyl)diazenyl]-2-naphthol		Maximum absorbance at 494 nm	179
Sudan Blue II (17354-14-2)	1,4-Bis(butylamino)-9,10-anthraquinone		Maximum absorbance at 642 nm	105

4.2.8.2. Quantification de la teneur en huile par spectroscopie UV-vis

4.2.8.2.1. Huile de surface

Après friture selon le protocole décrit Figure 4.8, les échantillons de frites sont regroupés par lot de cinq frites. L'huile de surface est définie comme l'huile n'étant pas entrée dans le produit ni durant l'immersion, ni durant le refroidissement de 60 secondes. L'huile de surface est collectée par lavage dans 25 mL d'éther de pétrole pendant 1 seconde (Moreira et al., 1997). La masse d'huile est déterminée après évaporation du solvant dans un rotavapor.

4.2.8.2.2. Teneur en eau

La teneur en eau est ensuite mesurée par séchage à l'étuve à 105°C jusqu'à atteindre une masse constante. Par la suite W exprime la teneur en eau base humide et W_s la teneur en eau en base solide.

4.2.8.2.3. Huile interne

L'huile interne est définie comme étant l'huile dans le produit n'ayant pas été extraite par le lavage. L'huile interne est quantifiée par Soxhlet (extraction à l'éther de pétrole) après lavage et séchage. Par la suite, F exprime la teneur en huile base humide et F_s la teneur en huile base solide.

4.2.8.2.4. Décomposition d'un spectre issu d'un mélange de composés

Deux différentes populations d'huiles peuvent être distinguées dans l'huile interne : l'huile à cœur rentrée en cours de friture et l'huile de la croûte rentrée lors du refroidissement. En considérant la méthode marquage, l'huile bleue est témoin de l'huile à cœur rentrée en cours de friture et l'huile rouge est l'huile rentrée en cours de refroidissement dans la croûte. Les concentrations en SB et SR dans les huiles de surface et interne ainsi que dans les bains d'huiles marquées sont déterminées par spectroscopie entre 200 et 800 nm avec un spectrophotomètre (UV-visible, JASCO V550) à travers une cuvette en quartz face à un blanc d'éther de pétrole.

Les spectres obtenus sont traités selon une méthode décrite par Gillet et al. (2011). Les échantillons d'huile provenant des lavages ou des extractions Soxhlet contiennent un mélange de SB et de SR qu'il faut quantifier. Pour chaque longueur λ mesurée, le spectre d'absorption d'un mélange dans l'éther de pétrole (PE) a été interprété comme une superposition linéaire du spectre de l'éther de pétrole et des spectres $\{S_{A_i}^\lambda\}_{i=1..n}$ issus des n composés $\{A_i\}_{i=1..n}$ présents dans le mélange ainsi que d'une erreur ε^λ :

$$S_{mix,raw}^{\lambda} = S_{PE}^{\lambda} + \sum_{i=1}^n S_{A_i}^{\lambda} + \varepsilon^{\lambda} \quad (4.17)$$

Chaque spectre, exceptés ceux de l'éther de pétrole et de l'erreur, a été supposé obéir à la loi de Beer-Lambert généralisée :

$$S_{A_i}^{\lambda} = \alpha_{A_i}^{\lambda} C_{A_i} \quad (4.18)$$

où $\{\alpha_k^{\lambda}\}_{k=A_i}$ est le produit du coefficient d'extinction molaire du composé k à la longueur d'onde λ et de longueur de la cuve. C_{A_i} est la concentration du composé A_i . En considérant des nombres d'ondes compris entre 200 et 800 nm (601 valeurs), un mélange de deux composés, le Sudan Red et le Sudan Blue et en négligeant l'huile (coefficient d'extinction molaire faible), il est possible d'écrire le système :

$$\begin{bmatrix} S_{mix}^{\lambda 1} \\ S_{mix}^{\lambda 2} \\ \dots \\ S_{mix}^{\lambda 601} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} S_{PE}^{\lambda 1} \\ S_{PE}^{\lambda 2} \\ \dots \\ S_{PE}^{\lambda 601} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \alpha_{SR}^{\lambda 1} & \alpha_{SB}^{\lambda 1} \\ \alpha_{SR}^{\lambda 2} & \alpha_{SB}^{\lambda 2} \\ \dots & \dots \\ \alpha_{SR}^{\lambda 601} & \alpha_{SB}^{\lambda 601} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_{SR} \\ C_{SB} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \varepsilon^{\lambda 1} \\ \varepsilon^{\lambda 2} \\ \dots \\ \varepsilon^{\lambda 601} \end{bmatrix} \quad (4.19)$$

Ce système peut être écrit sous sa forme simplifiée :

$$S_{mix,raw} - S_{PE} = DC + \varepsilon \quad (4.20)$$

où $S_{mix,raw} - S_{PE}$ est le spectre associé au mélange moins le spectre associé au solvant. D est la matrice « dictionnaire » contenant les spectres normalisés du SR et du SB pour les 601 valeurs du spectre. C est la matrice des concentrations des différents composés du mélange. D est obtenu par la courbe de calibration de chaque composé dans l'éther de pétrole à différentes concentrations. En posant $S = S_{mix,raw} - S_{PE}$, on obtient $S = DC + \varepsilon$ dont la résolution se fait par la méthode des moindres carrés :

$$C = \arg \min \|DC - S\|_2^2 \quad (4.21)$$

La difficulté de l'étude spectroscopique d'un mélange de différents composés est accentuée si les composants à quantifier absorbent dans les mêmes longueurs d'ondes. L'objectif est de retrouver la concentration de chaque composé à partir du spectre du mélange en considérant les longueurs d'onde pour lesquelles le spectre mesuré dépend des différents composés et les longueurs d'ondes pour lesquelles le spectre du mélange ne dépend que d'un unique composé. Ces deux zones ont été déterminées par le coefficient de détermination $\{r_{\lambda,i}^2\}_{i=1..n}$ et par l'ordonnée à l'origine $\{o_{\lambda,i}\}_{i=1..n}$

obtenus par dérivation de la courbe de calibration de chaque composé dans le solvant à différentes concentrations. La dépendance simultanée aux différents composés est obtenue pour $\{r_{\lambda,i}^2\}_{i=1..n} > 0.95$ et $\{o_{\lambda,i}\}_{i=1..n} < 0.04$. La dépendance à un unique composé k est obtenue si $\{r_{\lambda,k}^2\} > 0.95$, $\{r_{\lambda,i}^2\}_{i=1..n,i \neq k} < 0.07$ et $\{o_{\lambda,i}\}_{i=1..n} < 0.04$. Il est donc possible de définir deux nouveaux vecteurs « dictionnaires » selon les régions dépendantes des deux composés $D_{RB,d}$ ou dépendantes d'un seul composé $D_{RB,i}$. La suite de la méthode consiste à considérer les spectres mesurés dans les zones dépendantes et indépendantes :

$$\begin{cases} S_d = D_d C_{RB} \\ S_i = D_i C_{RB} \end{cases} \quad (4.22)$$

Le système précédent a pour solution :

$$\begin{aligned} C_{RB} &= \arg \min \left\| D_{RB,d} C_{RB} - S_d \right\|_2^2 + \xi^2 \left\| D_{RB,i} C_{RB} - S_i \right\|_2^2 \\ C_{RB} &= \arg \min \left\| \begin{bmatrix} D_{RB,d} \\ \xi D_{RB,i} \end{bmatrix} C_{RB} - \begin{bmatrix} S_d \\ \xi S_i \end{bmatrix} \right\|_2^2 \end{aligned} \quad (4.23)$$

Pour chaque échantillon d'huile (huile de bain de friture, huile de surface issue du lavage ou huile extraite par Soxhlet), la concentration en marqueur est déterminée pour plusieurs facteurs D de dilutions.

Le bilan de matière dans le cas de la séquence « 0+1+4 » pour déterminer la teneur en huile issue de la première minute de friture est maintenant présenté. La masse d'huile totale dans l'échantillon m_i est :

$$m_i = m_0 + m_1 + m_2 + m_3 \quad (4.24)$$

où m_0 est la masse d'huile résiduelle issue de la pré-friture et m_1, m_2, m_3 les masses d'huile issues des différents bains de friture. Dans le cas de pour lequel $t_1 = 0$ min, $t_2 = 1$ min et $t_3 = 4$ min, $m_1 = 0$ kg, donc :

$$m_i = m_0 + m_2 + m_3 \quad (4.25)$$

La concentration en bleu de Sudan dans l'huile interne est :

$$C_{SB,i} = \frac{m_{SB,0} + m_{SB,2} + m_{SB,3}}{m_i} \quad (4.26)$$

où $m_{SB,0}$ est la masse de bleu de Sudan provenant de l'huile initiale et $m_{SB,2}, m_{SB,3}$ la masse de bleu de Sudan provenant du des bains d'huile 2 et 3. L'Eq. (4.26) peut également s'exprimer :

$$C_{SB,i} = \frac{C_{SB,0}m_0 + C_{SB,2}m_2 + C_{SB,3}m_3}{m_i} \quad (4.27)$$

où $C_{SB,0}$ est la concentration en bleu Sudan du bain préfriture et $C_{SB,2}, C_{SB,3}$ les concentrations en bleu Sudan dans les bains 2 et 3. En considérant, heureusement, que $C_{SB,i} = 0 \text{ kg}_{SB} \cdot \text{kg}_{oil}^{-1}$ et que $C_{SB,3} = C_{SB,surface}$ on obtient :

$$C_{SB,i} = \frac{m_2(C_{SB,2} - C_{SB,surface}) + C_{SB,surface}(m_i - m_0)}{m_i} \quad (4.28)$$

puis :

$$m_2 = \frac{C_{SB,i}m_i - C_{SB,surface}(m_i - m_0)}{C_{SB,2} - C_{SB,surface}} \quad (4.29)$$

Et finalement, en divisant par la masse de solide, la teneur en huile base solide provenant de la première minute de friture et localisée à cœur est :

$$F_{S,2} = \frac{C_{SB,i}F_{S,i} - C_{SB,surface}(F_{S,i} - F_{S,0})}{C_{SB,2} - C_{SB,surface}} \quad (4.30)$$

On peut de même déterminer $F_{S,3}$ la teneur en huile provenant du refroidissement et localiser dans la croûte.

4.2.8.3. Quantification de la teneur en huile par DSC

Après friture selon la séquence « 0+1+4 » (voir Figure 4.8), une dissection des échantillons est opérée pour séparer différents compartiments dans la frite : coins, arêtes, faces, cœur huileux (bleu) et le cœur non huileux (non coloré). La masse de chaque compartiment est pesée et un échantillon est prélevé et analysé par DSC pour déterminer sa teneur en huile selon une méthode décrite par Aguilera and Gloria (1997). La teneur en huile en base humide est déterminée en calculant le ratio de l'enthalpie de cristallisation de l'huile de l'échantillon par l'enthalpie de cristallisation de l'huile pure (voir Figure 4.9).

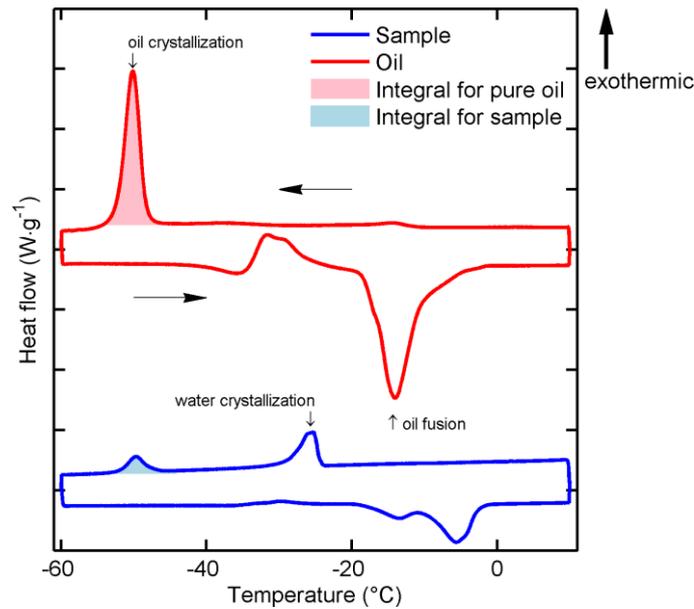


Figure 4.9 : Thermogramme de l'huile pure et d'un échantillon de croûte de pomme de terre frite contenant de l'huile et de l'eau

La méthode a été validée sur des échantillons connus (dix mg de mélange eau-huile-chapelure de blé) et permet de prédire très précisément les teneurs en huile effectives (voir Figure 4.12).

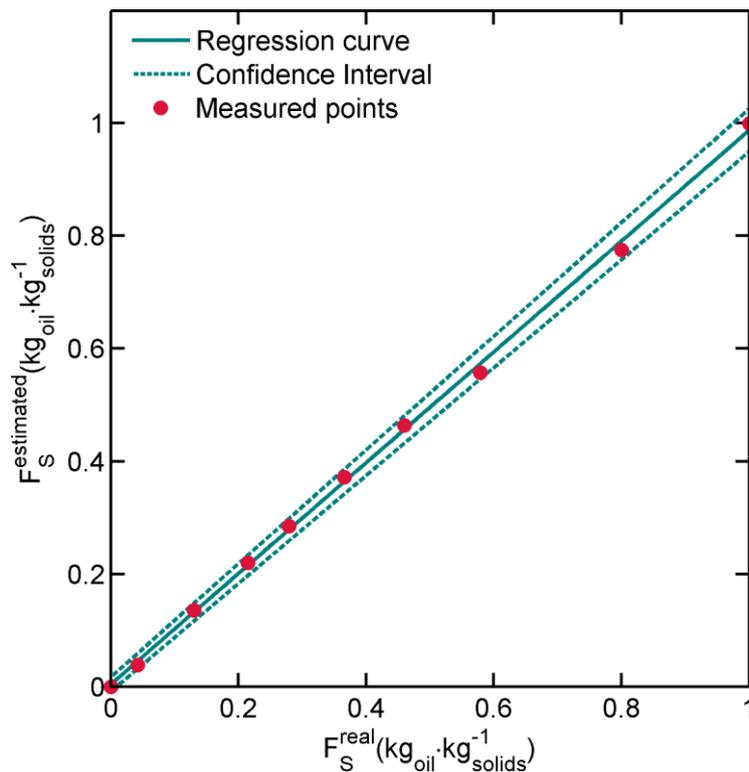


Figure 4.10 : Validation de la méthode de mesure de la teneur en huile sur micro-échantillons par DSC

4.2.8.4. Imagerie quantitative des profils d'imprégnation à cœur par DSC et analyse d'image

4.2.8.4.1. Choix du système de couleurs

Après friture selon la séquence « 0+1+4 », une coupe longitudinale est effectuée sur les échantillons. Les coupes sont ensuite imagées à l'aide d'un microscope digital (modèle Mighty Scope 5.0M, Aven, MI, USA) (voir Figure 4.11a,e). Les distributions des intensités colorimétriques de deux échantillons (avec imprégnation à cœur ou non) dans les systèmes de couleurs RGB (Red, Green, Blue), Lab (Lightness, a pour la composante verte-rouge et b pour la composante bleue-jaune) CMY (cyan, Magenta, Yellow) sont présentées sur les Figure 4.11b-d,f-h. La conversion entre le RGB et le Lab est réalisée en trois étapes (IEC, 2011). Les deux premières étapes consistent à passer de l'espace de couleur RGB vers l'espace CIE XYZ (Wright, 1929; Guild, 1931; Smith and Guild, 1931) . La première étape est une correction de luminosité et en considérant des intensités normalisées entre 0 et 1 (division par 255) :

$$Col_{corrected} = \begin{cases} \frac{Col}{12.92} & Col \leq 0.04045 \\ \left(\frac{Col + 0.055}{1 + 0.055} \right)^{2.4} & Col \geq 0.04045 \end{cases} \quad (4.31)$$

où Col correspond à R, G ou B.

Le passage vers l'espace XYZ est ensuite effectué via l'équation suivante :

$$\begin{pmatrix} X \\ Y \\ Z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0.4124 & 0.3576 & 0.1805 \\ 0.2126 & 0.7152 & 0.0722 \\ 0.0193 & 0.1192 & 0.9505 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} R_{corrected} \\ G_{corrected} \\ B_{corrected} \end{pmatrix} \quad (4.32)$$

Enfin la dernière permet de passer de l'espace XYZ vers l'espace Lab:

$$\begin{aligned} L^* &= 116f\left(\frac{Y}{Y_n}\right) - 16 \\ a^* &= 500 \left[f\left(\frac{X}{X_n}\right) - f\left(\frac{Y}{Y_n}\right) \right] \\ b^* &= 200 \left[f\left(\frac{Y}{Y_n}\right) - f\left(\frac{Z}{Z_n}\right) \right] \end{aligned} \quad (4.33)$$

avec $f(\omega) = \begin{cases} \omega^{1/3} & \omega \leq 0.008856 \\ 7.787\omega + 16/116 & \omega > 0.008856 \end{cases}$ et $\{X_n, Y_n, Z_n\}$ sont les coordonnées du point

neutre (blanc) dans le système XYZ (Fairchild, 2013).

Le système CMY, le complémentaire du RGB (Kang, 2006), est déterminé par :

$$\begin{pmatrix} C \\ M \\ Y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} R \\ G \\ B \end{pmatrix} \quad (4.34)$$

Les systèmes colorimétriques RGB et Lab ne permettent pas de distinguer correctement les régions bleutées. L'intensité de la composante bleue et RGB et Lab est en effet plus faible pour des pixels sélectionnés dans la région imprégnée par l'huile bleue que pour des pixels sélectionnés dans une région non imprégnée en huile (voir Figure 4.11e-g). Le système CMY permet en revanche de distinguer les zones imprégnées par le Sudan Blue. En effet, un surplus d'intensité de la composante Cyan est alors détecté comparativement à la référence (voir Figure 4.11d,h). Une intensité seuil peut être déterminée sur la référence en dessous de laquelle l'intensité de Cyan détectée ne correspond pas au Sudan Blue. Ce seuil permettra de s'affranchir des faux positifs.

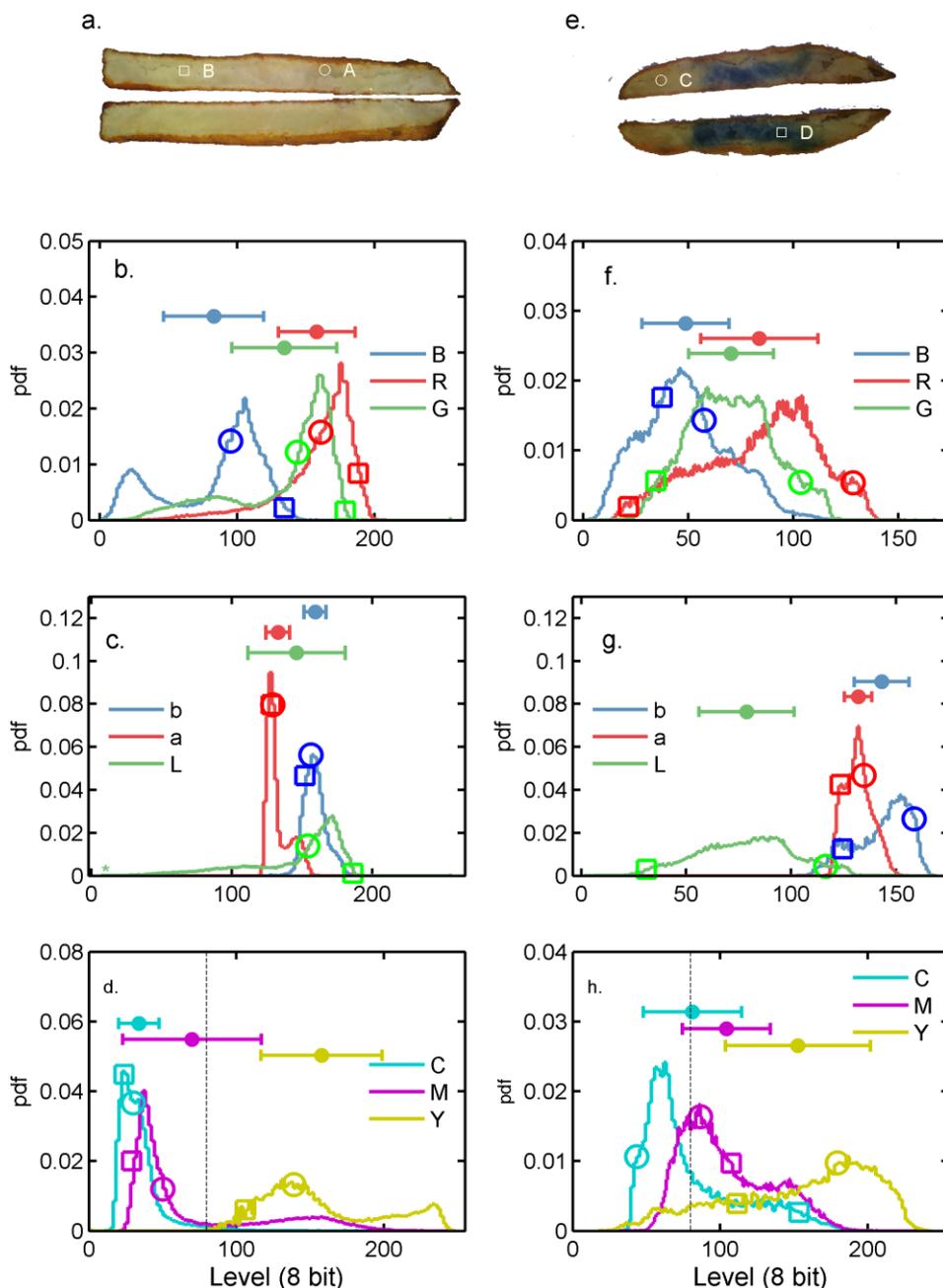


Figure 4.11 : Observations en réflexion de coupes transversales d'une frite non imprégnée par l'huile bleue (a) et imprégnée par l'huile bleue (e) et distributions des pixels dans les espaces colorimétriques RGB (b,f), Lab (c,g) et CMY (d,h).

Des pixels ont été identifiés sur les échantillons (symboles 'o' et '□') et leurs intensités respectives dans les différents systèmes colorimétriques sont reportées par les symboles correspondants.

4.2.8.4.2. Segmentation colorimétrique des compartiments des frites

La segmentation des compartiments de la frite, basée sur la couleur des compartiments, est réalisée par un partitionnement en k-moyennes (MacQueen, 1967). Cette méthode consiste à partager n points $(x_1 \dots x_n)$ en k ensembles $E = \{E_1 \dots E_k\}_{k \leq n}$ en minimisant la distance des j points de chaque ensemble au barycentre μ de l'ensemble :

$$\arg \min_S = \sum_{i=1}^k \sum_{x_j \in S_i} \|x_j - \mu_i\|^2 \quad (4.35)$$

La Figure 4.14 présente la segmentation d'une image CMY d'une coupe transversale de frite. La segmentation permet de différencier trois compartiments : la croûte (colorée par le Sudan Red), le cœur imprégné en huile (coloré par le Sudan Blue) et le cœur non huileux (coloration naturelle de la pomme de terre).

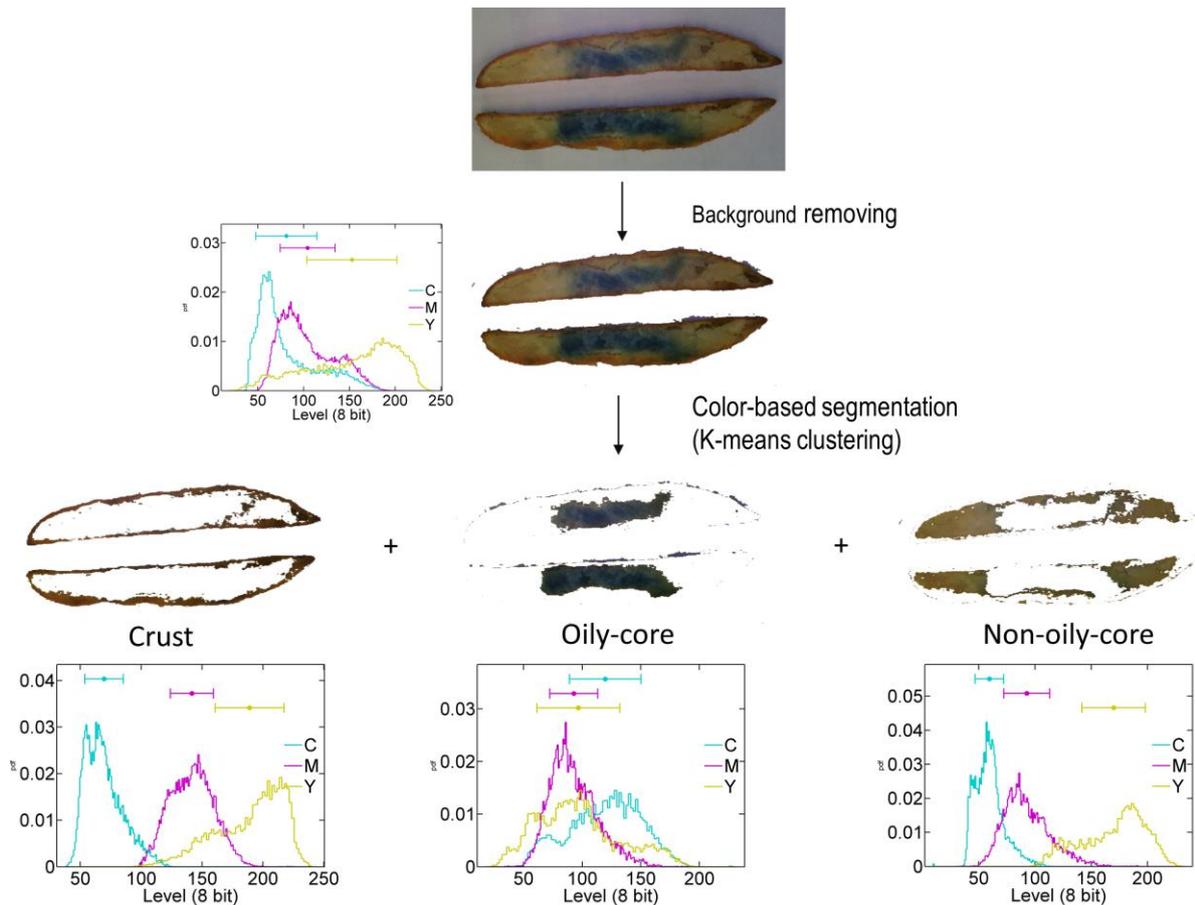


Figure 4.12 : Segmentation des régions imprégnées par l'huile rouge, bleue et non imprégnée par un partitionnement en k-moyenne

4.2.8.4.3. Imagerie quantitative

L'imagerie quantitative est réalisée en couplant l'analyse d'image à des mesures de teneurs en huiles par DSC. Les intensités en Cyan de différentes régions de plusieurs échantillons sont mesurées. Ces régions sont ensuite prélevées et la teneur en huiles est déterminée par DSC selon le protocole décrit dans le § 4.2.8.3. Un exemple d'intensité de Cyan mesurée, les courbes de calibration et de validation sont présentées sur la Figure 4.13a, Figure 4.13b et Figure 4.13c respectivement.

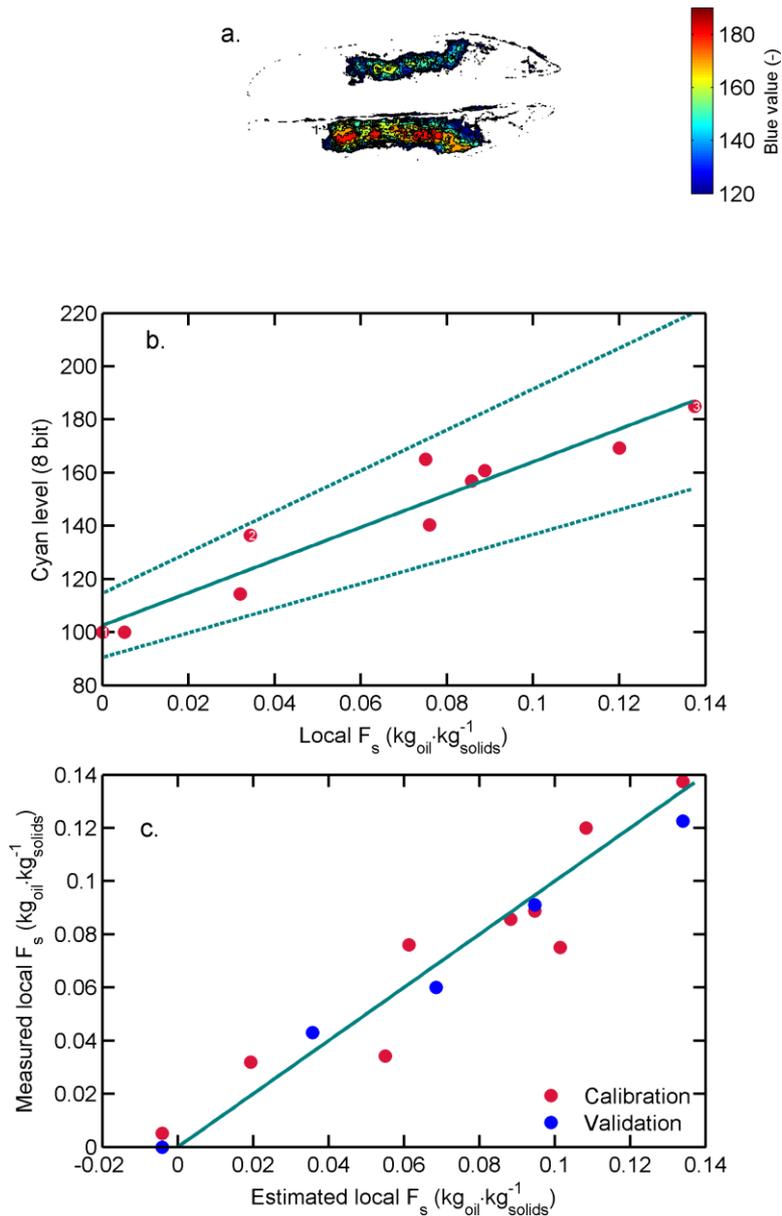


Figure 4.13 : Image de l'intensité de la composante Cyan sur une coupe longitudinale de frite après friture de finition selon une séquence « 0+1+4 » (a), calibration de la teneur en huile locale (mesure DSC) sur l'intensité locale du Cyan (b) et validation (c).

4.2.9. Expérience de trempage (wicking)

La méthode de wicking décrite par Kalogianni and Papastergiadis (2014) consiste à partiellement immerger un échantillon dans un bain de friture (voir Figure 4.14). Le déplacement de l'huile à la surface du produit est alors imagé à une fréquence de 160 Hz (caméra modèle RoHS 2.3 MP Color Grasshopper3 USB 3.0 Camera 1/1.2'' CMOS, C-Mount, lentille 10X (13-130 mm FL) C-Mount Close Focus Zoom, Edmund Optics, York, UK). Du Sudan Blue est ajouté à une concentration de 2000 ppm pour augmenter le contraste entre l'huile et la pomme de terre. L'intensité de la composante Cyan

de chaque pixel est déterminée au cours de la montée capillaire. La cinétique de l'ascension du front d'huile est ensuite reconstruite et la hauteur H du front d'huile est définie par :

$$H = \frac{\iint I_{Cyan}(x, z) z dx dz}{\oint_A I dx dz} \quad (4.36)$$

où I_{Cyan} est l'intensité de la composante Cyan de chaque pixel, z et x les coordonnées des pixels.

La Figure 4.14 résume les différentes étapes de la méthode.

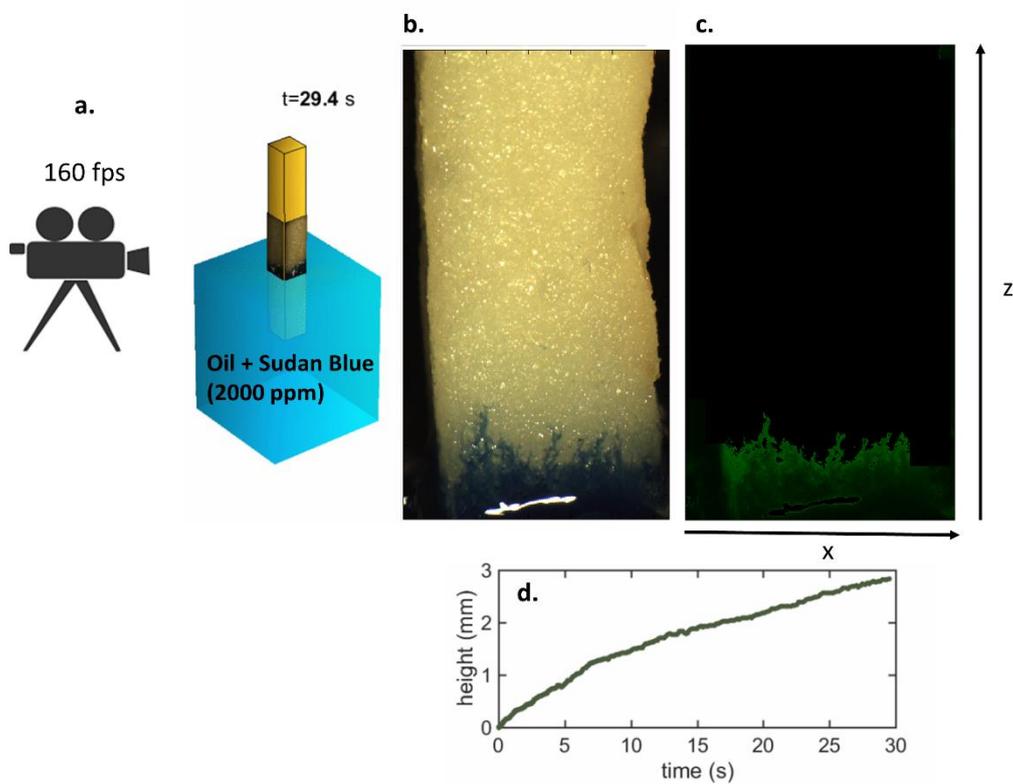


Figure 4.14 : Imagerie de la montée capillaire d'huile le long d'une frite immergée à moitié dans un bain d'huile marquée par le Sudan Blue (a), exemple d'image acquise (b) image reconstruite en intensité de Cyan (fausse couleur, c) et reconstruction de la cinétique de montée capillaire (d)

La hauteur du front d'huile à l'intérieur du produit est mesurée après avoir effectué une coupe longitudinale dans le produit.

4.2.10. Imagerie infrarouge des propriétés mécaniques des parois

4.2.10.1. Préparation des échantillons équilibrés

Les échantillons de pommes de terre ont d'abord été microtomés en fine lamelle d'une épaisseur de 140 μm ou 160 μm . Les échantillons ont ensuite été lavés dans l'eau froide afin d'extraire l'amidon et ne conserver que la paroi pecto-cellulosique. Les parois pecto-cellulosique isolées ont par la suite été équilibrées à différentes humidités relatives dans un bain de friture aux températures adéquates (voir Figure 4.16). Finalement, les échantillons équilibrés ont été lavés dans l'éther de pétrole afin d'enlever l'huile résiduelle puis stockés dans un récipient hermétique équilibrés par une solution de sel saturée (Greenspan, 1977).

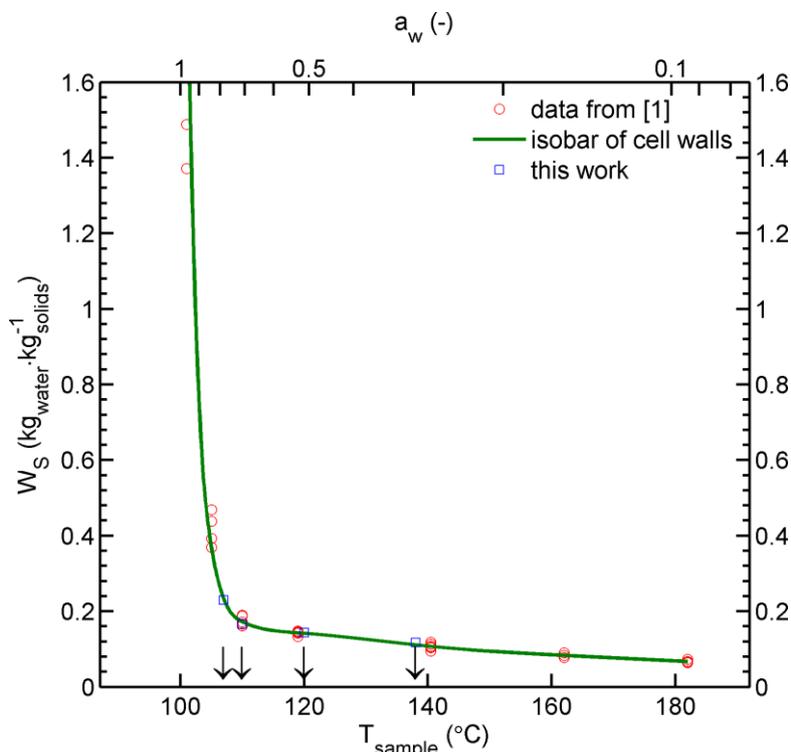


Figure 4.15 : Isobares de sorption du parenchyme de pommes de terre (paroi pecto-cellulosique). [1] (Patsioura et al., 2015)

4.2.10.2. Acquisition des images spectrales

L'acquisition des images spectrales a été réalisée sur un imageur infrarouge (Agilent Technologies Cary 600 Series FTIR Spectrometer and Microscope) avec un cristal de Germanium (mode ATR) monté sur une platine contrôlée en température et en humidité relative. Le faisceau est IR est détecté par un détecteur matriciel à plan focal (128×128 pixels) permettant de reconstruire l'image spectrale dans l'infrarouge moyen entre 800 et 3600 cm^{-1} .

4.2.10.3. Imagerie dynamique

Trois grands types de cinétiques ont été imagés : i) des rampes de températures croissantes ou décroissantes à humidité relative constante en faisant varier la température de la platine chauffante, ii) des transferts d'eau dans l'échantillon par création d'un gradient de teneur en eau (ajout local d'eau dans une région de l'échantillon) et iii) une rampe de « pression » de contact entre l'échantillon et le cristal de Germanium. L'ensemble des cinétiques et des conditions de température et d'humidité relative est résumé dans le Tableau 4.10.

Tableau 4.10 : Résumé des cinétiques et des conditions d'obtention

Experiment type	Scans /spectrum	Conditions		Sample thickness (μm)	Series	Acquisition time (h)	1) Spectral static images 2) Spectral dynamic images	Results
		T($^{\circ}\text{C}$)	Equilibrated RH					
Test	256	26	32-80	160	1-60	10	60 sSI‡	-
Background	512	26-60	-	-	1-8	5	8 sSI‡	8 background images
RH,T cycle (up)	256	ramp 26-50	32	160	1-7	4	7 sSI‡	6 temperature ramps
					8			
		ramp 25-50	80		9-10	7	2 sSI‡	
					11		6 dSI‡	
RH,T cycle (down)			80		12-19	4	8 sSI‡	
					20		10 dSI‡	
RH,T cycle (up and down)		Ramp 26-70	70	21-25	10	5 sSI‡		
				26		19 dSI‡		
RH,T cycle (up)			50	27-33	5	7 sSI‡		
				34		10 dSI‡		
Water gradient	32-256	26	32	160	1	6.5	1 sSI‡	4 gradients
					2		9 dSI‡	
					3		7 dSI‡	
					4		10 dSI‡	
					5		16 dSI‡	
Pressure	32	26	-	160	1	1	23 dSI‡	1 pressure ramp
Total	-	-	-	-	142	86.5	250	11 interpretable kinetics

RH,T cycle: Variation of sample temperature with constant Relative Humidity, Water gradient: water gradient artificially created in sample by water addition, Pressure: increase of loading on sample, sS: single spectrum (4cm^{-1} resolution), sSI: static spectral images, dSI: dynamic spectral images, ‡: 128x128x817

4.2.10.4. Principe de la mesure

Le principe de la mesure est illustré sur la Figure 4.16. Il consiste à suivre l'évolution des bandes d'absorption de la pectine et de la cellulose lors des cinétiques de températures (Figure 4.16a,b), de pression et de diffusion de l'eau (Figure 4.16c-e). L'évolution des bandes d'absorption lors du

franchissement des températures de transition vitreuse (T_g) est particulièrement observée. La position des principales bandes d'absorption est indiquée sur la Figure 4.16b.

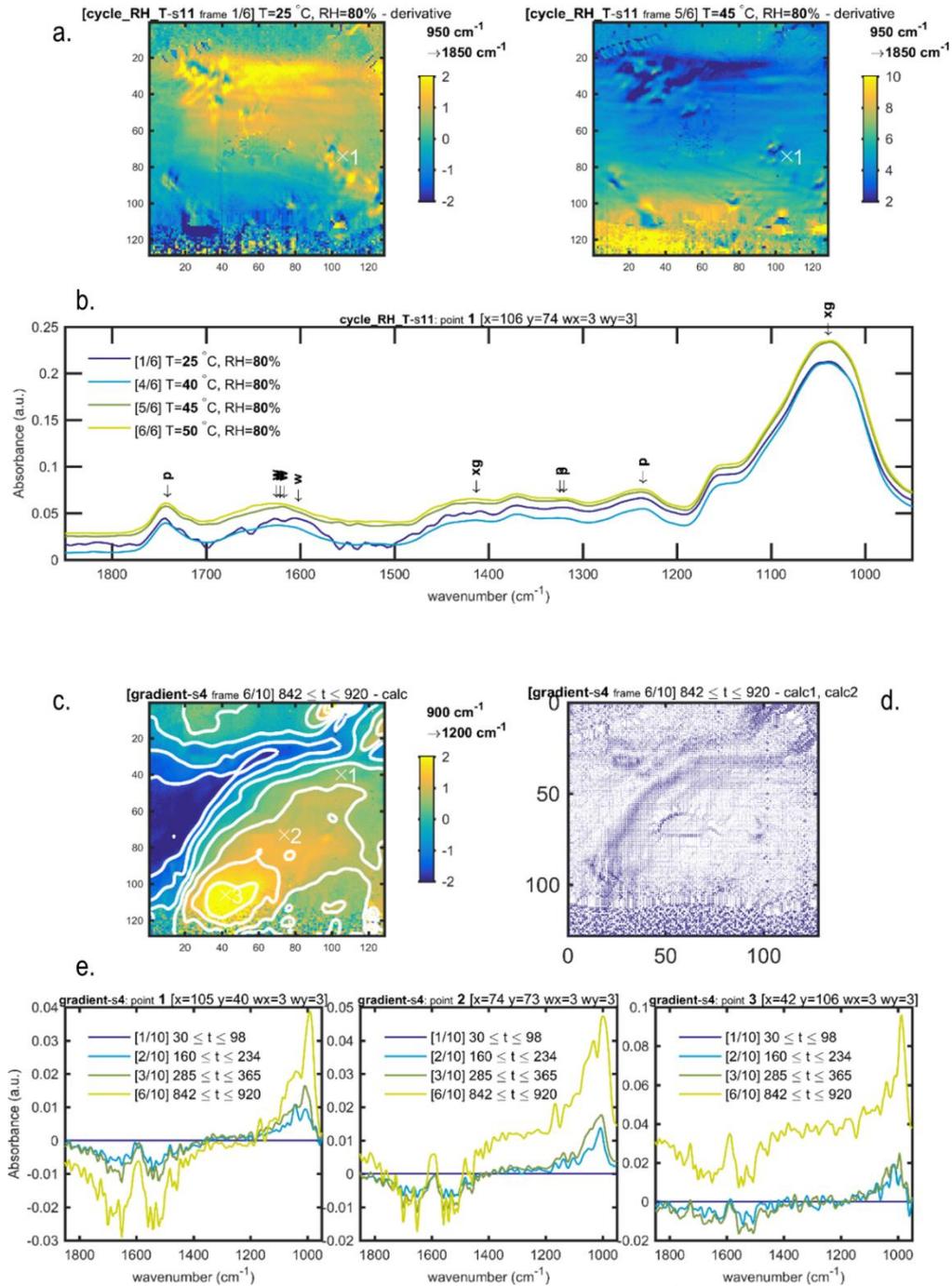


Figure 4.16 : Exemples d'images spectrales (entre 950 et 1850 cm^{-1}) obtenues lors d'une rampe de température (a), évolution du spectre d'absorption un point de l'image noté «x1» (b), exemples d'images spectrales obtenues lors de la diffusion d'eau dans l'échantillon (c : isocontours, d : champ vectoriel) et variations du spectre d'absorption en trois points de l'image (e).
 p : bande d'absorption associée à la pectine, w : bande d'absorption associée à l'eau, xg : bande d'absorption associée à la pectine et la cellulose.

4.2.11. Écoulement et égouttage de l'huile

Les cinétiques d'égouttage ont été réalisées sur des produits modèles en aluminium et sur produits réels dont les différentes géométries, temps d'immersion dans l'huile à 140°C et les vitesses de retrait sont résumés dans le Tableau 4.11.

Tableau 4.11 : Géométries, temps d'immersion dans l'huile de tournesol à 140°C, vitesse de retrait (v_e) et durées d'égouttage

Sample	Aluminium stick		Frozen French Fries
Geometry	Parallelepiped	Cylinder	Parallelepiped
Length (cm)	4, 8, 16	4, 8, 16	7
Thickness/diameter (mm)	7, 11.5, 15.5	7, 11.5, 19.5	9
Immersion time (min)	3		5
v_e (cm·s ⁻¹)	From 4 to 16		~ 5
Dripping time (s)	From 0 to 60		From 0 to 60

Les barreaux d'aluminium sont immergés trois minutes afin d'atteindre une température de surface de 140°C. Les frites pré-frites congelées sont immergées cinq minutes. Les échantillons sont ensuite relevés verticalement à une vitesse de v_e comprise entre 4 et 16 cm·s⁻¹ selon la longueur de l'échantillon. Les cinétiques de formations des gouttes sont déterminées par imagerie à 160 images par seconde (caméra modèle RoHS 2.3 MP Color Grasshopper3 USB 3.0 Camera 1/1.2" CMOS, C-Mount, lentille 10X (13-130 mm FL) C-Mount Close Focus Zoom, Edmund Optics, York, UK). Les cinétiques de masses égouttées sont déterminées en collectant et pesant les gouttes d'huile après différents temps d'égouttage. La masse d'huile résiduelle à la surface du barreau est déterminée en comparant la masse des barreaux d'aluminium avant la phase d'immersion et après la phase d'égouttage.

AFNOR, 2009. Corps gras d'origines animale et végétale - Détermination de l'indice d'acide et de l'acidité. Norme NF EN ISO 660. AFNOR, Paris, France.

AFNOR, 2011. Corps gras d'origines animale et végétale - Détermination de l'absorbance dans l'ultraviolet, exprimée sous la forme d'extinction spécifique en lumière ultraviolette. Norme NF EN ISO 3656. AFNOR, Paris, France.

Aguilera, J.M., Gloria, H., 1997. Determination of Oil in Fried Potato Products by Differential Scanning Calorimetry. Journal of Agricultural and Food Chemistry 45, 781-785.

AOCS, 1999. Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society. Method Cd 18-90. D. Firestone, Champaign, IL, USA.

Arroyo, M.P., Savirón, J.M., 1992. Rayleigh-Bénard convection in a small box: spatial features and thermal dependence of the velocity field. Journal of Fluid Mechanics 235, 325-348.

- Dubois, J., vandeVoort, F.R., Sedman, J., Ismail, A.A., Ramaswamy, H.R., 1996. Quantitative Fourier transform infrared analysis for anisidine value and aldehydes in thermally stressed oils. *Journal of the American Oil Chemists Society* 73, 787-794.
- Dugan, L.R., Beadle, B.W., Henick, A.S., 1949. An infrared absorption study of autoxidized methyl linoleate. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 26, 681-685.
- Fairchild, M.D., 2013. *Color appearance models*, 3rd ed. John Wiley & Sons, Chichester, West Sussex, PO198SG, UK.
- Florio, G.M., Zwier, T.S., Myshakin, E.M., Jordan, K.D., Sibert, E.L., 2003. Theoretical modeling of the OH stretch infrared spectrum of carboxylic acid dimers based on first-principles anharmonic couplings. *The Journal of Chemical Physics* 118, 1735-1746.
- Fukuzumi, K., Kobayashi, E., 1972. Quantitative determination of methyl octadecadienoate hydroperoxides by infrared spectroscopy. *Journal of the American Oil Chemists Society* 49, 162-165.
- Gamble, D.L., Barnett, C.E., 1940. *Infrared Absorption Spectra of Drying Oils*. *Industrial & Engineering Chemistry* 32, 375-378.
- Gillet, G., Vitrac, O., Desobry, S., 2011. A fast method to assess the composition of a polyolefin: an application to compliance testing of food contact materials. *Journal of Applied Polymer Science* 119, 1492 - 1515.
- Golub, P., Pogorelov, V., Doroshenko, I., 2012. Quantum-chemical simulation of the cluster structure of liquid n-heptanol. *Ukr. J. Phys* 57, 166-170.
- Greenspan, L., 1977. Humidity Fixed Points of Binary Saturated Aqueous Solutions. *Journal of Research of the National Bureau of Standards* 81, 89-96.
- Guild, J., 1931. The colorimetric properties of the spectrum. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*. 230, 149-187.
- Guillén, M.D., Cabo, N., 1997. Infrared spectroscopy in the study of edible oils and fats. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 75, 1-11.
- Guillén, M.D., Cabo, N., 1999. Usefulness of the Frequency Data of the Fourier Transform Infrared Spectra To Evaluate the Degree of Oxidation of Edible Oils. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 47, 709-719.
- Gupta, R.B., Brinkley, R.L., 1998. Hydrogen-bond cooperativity in 1-alkanol + n-alkane binary mixtures. *AIChE Journal* 44, 207-213.
- Hartlep, T., Tilgner, A., Busse, F.H., 2005. Transition to turbulent convection in a fluid layer heated from below at moderate aspect ratio. *Journal of Fluid Mechanics* 544, 309-322.
- Hatate, Y., Kawano, Y., Makise, T., Ikari, A., 1986. Degradation of fats and oils by autoxidation III - Production and decomposition rates of hydroperoxide during the autoxidation of ethyl oleate. *Research Reports of the Faculty of Engineering*, 171-177.
- Hatate, Y., Kawano, Y., Sone, H., 1989. Autoxidation rates of oleic-acid and oleates. *Journal of Chemical Engineering of Japan* 22, 407-412.
- Henick, A.S., 1951. Detection of deterioration products of autoxidising milk fat by infrared spectrophotometry. *Food Technol* 5, 145-147.
- Hood, R.D., 1996. *Handbook of Developmental Toxicology*. CRC Press, Boca Raton, FL, USA.
- Hopia, A., Huang, S.W., Frankel, E.N., 1996. Effect of alpha-tocopherol and trolox on the decomposition of methyl linoleate hydroperoxides. *Lipids* 31, 357-365.
- Huggins, M.L., 1936. Hydrogen bridges in organic compounds*. *The Journal of Organic Chemistry* 01, 407-456.
- IEC, 2011. *Multimedia Systems and Equipment*. International Electrotechnical Commission.
- IUPAC, 1992. Method Number 2.504. Determination of the p-anisidine value (p-A.V.). *Standard Methods for the Analysis of Oils, Fats and Derivatives* 7th ed. Blackwell Scientific Publications, Boston, MA, USA.
- Kalogianni, E.P., Papastergiadis, E., 2014. Crust pore characteristics and their development during frying of French-fries. *Journal of Food Engineering* 120, 175-182.
- Kang, H.R., 2006. *Computational Color Technology*. The International Society for Optical Engineering, Bellingham, Washington 98227-0010, USA.

- Kawano, Y., Nakatake, H., Hatate, Y., 1989. Degradation of fats and oils by autoxidation VI: Production and decomposition rates of hydroperoxide during the autoxidation of trioleil. 87-91.
- Lacoste, J., Carlsson, D.J., 1992. Gamma-, photo-, and thermally-initiated oxidation of linear low density polyethylene: A quantitative comparison of oxidation products. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 30, 493-500.
- Lawson, C.L., Hanson, R.J., 1995. *Solving Least Squares Problems* (revised edition). Society for Industrial and Applied Mathematics, Philadelphia, USA.
- MacQueen, J., 1967. Some Methods for Classification and Analysis of Multivariate Observations, *Proceedings of the 5th Berkeley Symposium on Mathematical Statistics and Probability*. University of California Press., pp. 281-297.
- Malléol, J., Gardette, J.-L., Lemaire, J., 1999. Long-term behavior of oil-based varnishes and paints I. Spectroscopic analysis of curing drying oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 76, 967-976.
- Malléol, J., Gardette, J.-L., Lemaire, J., 2000a. Long-term behavior of oil-based varnishes and paints. Photo- and thermooxidation of cured linseed oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 77, 257-263.
- Malléol, J., Gardette, J.L., Lemaire, J., 2000b. Long-term behavior of oil-based varnishes and paints. Fate of hydroperoxides in drying oils. *Journal of the American Oil Chemists Society* 77, 249-255.
- Meshcheryakov, A.P., Batuev, M.I., Matveeva, A.D., 1955. Synthesis of tert-butyl hydroperoxide and tert-butyl peroxide and their optical investigation in relation to the problem of the structure of hydrogen peroxide. *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of chemical science* 4, 661-666.
- Mochida, Y., Yamada, T., 1975. Effects of oxides and Chlorides of Metal of Periodic Groups 5, 6 and 7 on the Autoxidation of Methyl Oleate and the Decomposition of Hydroperoxides of Methyl Oleate. *Journal of Japan Oil Chemists' Society* 24, 107-111.
- Mochida, Y., Yamada, T., 1985. Effects of Metal Chlorides of Periodic Group V, VI, and VII on the Autoxidation of Methyl Oleate and the Decomposition of Methyl Oleate Hydroperoxide. *Journal of Japan Oil Chemists' Society* 34, 539-544.
- Moreira, R.G., Sun, X.Z., Chen, Y.H., 1997. Factors affecting oil uptake in tortilla chips in deep-fat frying. *Journal of Food Engineering* 31, 485-498.
- Nakanishi, K., Solomon, P.H., 1977. *Infrared absorption spectroscopy*. 287.
- Natake, M., Danno, G.-i., 1973. Antioxidative Action of Methionine in the Autoxidation of Linoleic Acid. *Eiyo To Shokuryo* 26, 245-250.
- Nguyen, P.M., Lyathaud, C., Vitrac, O., 2015. A Two-Scale Pursuit Method for the Tailored Identification and Quantification of Unknown Polymer Additives and Contaminants by H-1 NMR. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 54, 2667-2681.
- Nishiike, T., Takamura, H., Matoba, T., 2000. Stability of Linoleic Acid Hydroperoxide in the Oil System. *Journal of Cookery Science of Japan* 33, 377-380.
- O'Connor, R.T., 1956. Application of infrared spectrophotometry to fatty acid derivatives. *Journal of the American Oil Chemists Society* 33, 1-15.
- Patsioura, A., Vauvre, J.-M., Kesteloot, R., Jamme, F., Hume, P., Vitrac, O., 2015. Microscopic imaging of biphasic oil-air flow in French fries using synchrotron radiation. *AIChE Journal* 61, 1427-1446.
- Patsioura, A., Vauvre, J.M., Kesteloot, R., Smith, P., Trystram, G., Vitrac, O., 2016. Mechanisms of Oil Uptake in French Fries, in: Sing, J., Kaur, L. (Eds.), *Advances in potato chemistry and technology*. Nikki Levy, 125 London Wall, London, EC2Y 5AS, UK, pp. 503-526.
- Patsioura, A., Ziiaifar, A.M., Smith, P., Menzel, A., Vitrac, O., 2017. Effects of oxygenation and process conditions on thermo-oxidation of oil during deep-frying. *Food and Bioproducts Processing* 101, 84-99.
- Poiana, M.A., Alexa, E., Munteanu, M.F., Gligor, R., Moigradean, D., Mateescu, C., 2015. Use of ATR-FTIR spectroscopy to detect the changes in extra virgin olive oil by adulteration with soybean oil and high temperature heat treatment. *Open Chemistry* 13, 689-698.
- Safar, M., Bertrand, D., Robert, P., Devaux, M.F., Genot, C., 1994. Characterization of edible oils, butters and margarines by Fourier transform infrared spectroscopy with attenuated total reflectance. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 71, 371-377.

- Sinclair, R.G., McKay, A.F., Myers, G.S., Jones, R.N., 1952. The Infrared Absorption Spectra of Unsaturated Fatty Acids and Esters¹. *Journal of the American Chemical Society* 74, 2578-2585.
- Śliwiok, J., Kowalska, T., Kowalski, W., Biernat, A., 1974. The influence of hydrogen-bond association on the destruction of hydroperoxides in the autoxidation process of oleyl alcohol, oleic acid, and methyl oleate. *Microchemical Journal* 19, 362-372.
- Smith, F.A., Creitz, E. C., 1951. Infrared Studies of Association in Eleven Alcohols. *Journal of Research of the National Bureau of Standards* 46.
- Smith, T., Guild, J., 1931. The C.I.E. colorimetric standards and their use. *Transactions of the Optical Society* 33, 73.
- van de Voort, F.R., Ismail, A.A., Sedman, J., 1995. A rapid, automated-method for the determination of cis and trans content of fats and oils by Fourier-Transform Infrared-Spectroscopy. *Journal of the American Oil Chemists Society* 72, 873-880.
- van de Voort, F.R., Ismail, A.A., Sedman, J., Dubois, J., Nicodemo, T., 1994a. The determination of peroxide value by Fourier-Transform Infrared-Spectroscopy. *Journal of the American Oil Chemists Society* 71, 921-926.
- van de Voort, F.R., Ismail, A.A., Sedman, J., Emo, G., 1994b. Monitoring the oxidation of edible oils by Fourier transform infrared spectroscopy. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 71, 243-253.
- Vitrac, O., 2013. SFPDnmrspec.
- Walling, C., Heaton, L., 1965. Hydrogen Bonding and Complex Formation in Solution of t-butyl Hydroperoxide. *Journal of the American Chemical Society* 87, 48-51.
- Witkowski, A., 1967. Infrared Spectra of the Hydrogen-Bonded Carboxylic Acids. *The Journal of Chemical Physics* 47, 3645-3648.
- Wright, W.D., 1929. A re-determination of the trichromatic coefficients of the spectral colours. *Transactions of the Optical Society* 30, 141.
- Yablonskii, O.P., Belyaev, V. A., Vinogradov, A.N., 1972. Association of Hydrocarbon Hydroperoxides. *Russ Chem Rev* 71, 565-573.
- Yablonskii, O.P., Lastochkina, N.S., Belyayev, V.A., 1973. PMR study of the hydrogen bond of tertiary hydroperoxides of hydrocarbons. *Petroleum Chemistry U.S.S.R.* 13, 261-266.
- Yanishlieva, N., 1973. Über einige Eigentümlichkeiten in der Kinetik zu Beginn der Autoxydation von Estern ungesättigter Fettsäuren 5. Mitt. Über den Mechanismus des Hydroperoxidabbaus. *Food / Nahrung* 17, 313-322.
- Zhang, H., Ma, J.K., Miao, Y.L., Tuchiya, T., Chen, J.Y., 2015. Analysis of Carbonyl Value of Frying Oil by Fourier Transform Infrared Spectroscopy. *Journal of Oleo Science* 64, 375-380.

Chapitre 5 Résultats et discussion

5.1. Choix de présentation des résultats dans une logique de reconception de l'opération de friture profonde

Quand on veut redéfinir une opération, son principe et son ingénierie, il faut identifier, dans un premier temps, tous les éléments/composants constitutifs qui peuvent être éliminés sans affecter la fonction première de l'opération elle-même. Afin de dégager d'autres modalités de mise en œuvre dans un procédé ou un dispositif, il faut décomposer, dans un second temps, les liens physiques (causalités et mécanismes) qui permettent d'agir sur le cœur de l'opération à partir d'actionneurs extérieurs. Finalement, sur la base des compréhensions et représentations gagnées aux étapes précédentes, on peut imaginer une remise en cause des choix technologiques précédents pour obtenir : une intensification de l'opération (plus compacte, plus rapide), une proposition de nouveaux ou de nouvelles propriétés, une réduction des pertes ou déchets.

La présentation des résultats retenue obéit à cette logique tout en tenant compte des avancées déjà obtenues notamment dans les travaux de thèse et post-docs précédents, réalisés le plus souvent avec l'appui de l'industrie. Les analyses détaillées dans ce mémoire mettent en avant le caractère multi-échelle des phénomènes à la fois dans le temps et l'espace. Elles ont demandé des développements originaux. Les contributions à l'étude locale des réactions d'oxydation (échelle de l'ordre du mm) et des propriétés mécaniques (échelle de l'ordre du μm) sont présentées spécifiquement dans la partie 5.2.2. Malgré le différent niveau de maturité et de complexité des méthodes, il s'agit de montrer que cette thèse a apporté une contribution aux nombreux développements déjà réalisés. Les autres développements sont plus des applications et seront présentés avec les résultats associés. Les résultats cognitifs qui constituent la plus grande partie des résultats sont présentés dans un cadre conceptuel différent de celui qui est généralement retenu. Ni la friteuse proprement dite, ni le produit ne sont des objets d'étude, ils sont les acteurs involontaires d'un dessein plus large gouverné par des phénomènes, le plus souvent intenses voire violents, imposés par la physico-chimie et la thermodynamique sous-jacente. Loin de leur point d'équilibre (eau) ou de leur genèse (triacylglycérols), les différentes phases en présence évoluent rapidement. Leur compréhension et leur contrôle sont l'enjeu de ces travaux.

5.1.1. Une présentation centrée sur l'huile

Cette partie des résultats présente les deux premiers volets appliqués à l'opération de friture profonde. Dans ce cas, l'apport de chaleur surfacique responsable de la formation d'une croûte hygroscopique et sa formulation partielle avec de l'huile apparaît être l'élément irréductible. L'évolution de l'huile et sa capacité à être transférée au produit frit sont plus importantes que les choix technologiques associés au mode de chauffage du bain, la cuve, le panier, le dispositif d'égouttage, etc.

Dans ce cadre, les expériences et les modèles sont construits sur la base de conceptions déjà existantes. Les travaux de compréhension présentée dans ce mémoire ont été obtenus sur un design de friteuse domestique à thermoplongeur, qui n'a pas été étudié pour lui-même mais pour les phénomènes qu'il permet de reproduire. L'élément chauffant immergé (de type thermoplongeur) avec l'atmosphère autour de la friteuse alimente un cycle analogue au cycle de Carnot : 1) expansion au contact de l'élément chauffant dont la surface est isotherme, 2) ascension quasi adiabatique de l'huile au sein des plumes, 3) contraction de l'huile au contact de la surface du bain (isotherme), 4) enfouissement de l'huile quasiment adiabatique du fait de la conservation de la masse dans le bain. Ce cycle accompagne l'enfouissement de l'oxygène sous sa forme organique hydroperoxyde dans le bain d'huile et favorise la libération des composés volatils. En tant que système, l'huile présente des interfaces mobiles au contact du produit et de l'air responsables de l'imbibition sous la forme de ménisques et de front de percolation et de l'égouttage du produit en film tombant et gouttes.

5.1.2. Les phénomènes réalisés par et via l'huile

Les considérations précédentes conduisent à une description plus abstraite de l'opération. Un exemple de représentation phénoménologique est donné sur la Figure 5.1 . L'huile est décrite comme un fluide sans forme prédéfinie, dont l'interface peut être déformée et cassée au moment du retrait du produit. Quatre grandes familles de phénomènes avec des niveaux différents de couplage doivent être décrites : les transferts de chaleur et de matière (oxygène), les écoulements (d'huile et d'air), les transports (advection des composés chimiques, imbibition de l'huile dans le produit), les réactivités (réactions radicalaires d'oxydation).

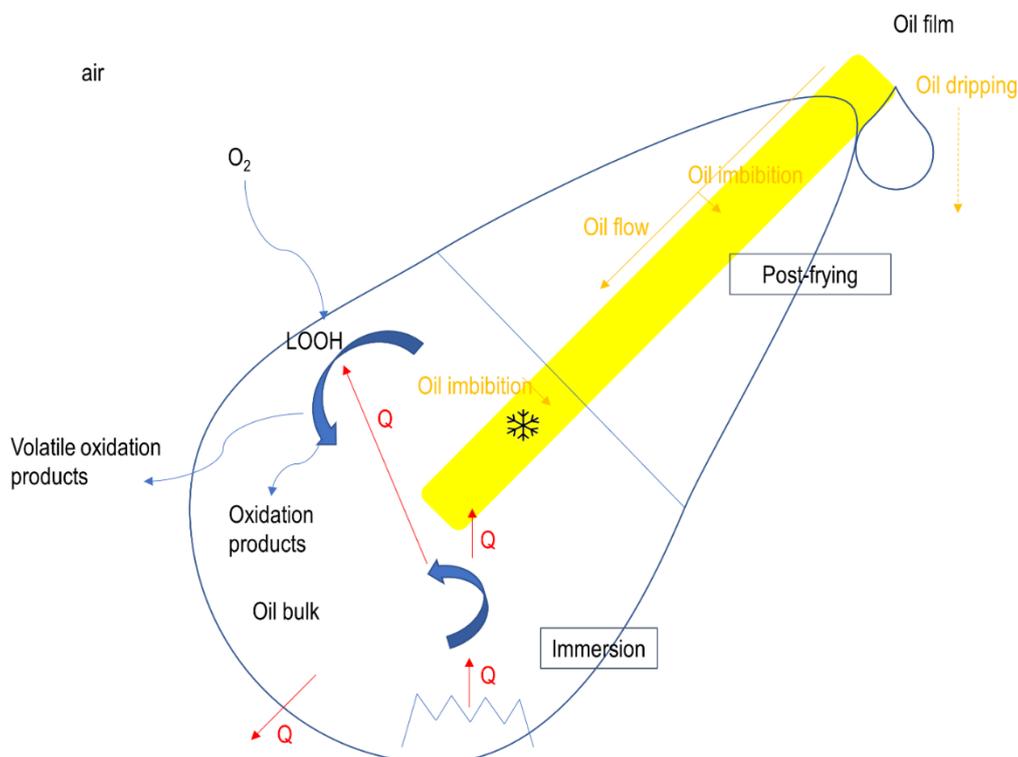


Figure 5.1 : Représentation phénoménologique de l'opération de friture profonde.

L'idée centrale du mémoire est qu'une catégorisation trop stricte des phénomènes (étape, échelle, causalité) peut nuire à la capacité à imaginer des alternatives technologiques. Les choix du mémoire bousculent les aprioris généralement acceptés.

5.1.3. Une séparation floue des étapes et des phénomènes

Dans cette description, il n'y a pas de rupture entre l'étape d'immersion et de retrait, elles ne sont pas dissociables. L'introduction ou le retrait du produit du bain n'arrête pas les cinétiques d'oxydation. De la même manière, l'égouttage, l'imprégnation, la remise en température du produit (isolé ou en lit de frites dans un panier) sont initiés dès les premières secondes du retrait alors qu'une partie du produit est encore immergée. Dans la même logique, l'imprégnation en huile des produits congelés est amorcée dès les premières dizaines secondes de l'étape d'immersion alors que l'ébullition n'est pas complètement établie dans le produit. Comme pour les mécanismes d'imprégnation, les réactions d'oxydation ne peuvent être séparées des phénomènes de transport responsables de la dilution de l'oxygène chimique (hydroperoxydes) dans la profondeur du bain d'huile. En résumé, il n'y a pas de séparation des phénomènes en fonction des états ou des étapes (produit congelé, produit en cours de séchage-cuisson, produit en cours d'imprégnation), en fonction des échelles (petites et grandes échelles), en fonction des phénomènes eux-mêmes. La plus-value de ce travail réside dans la prise en compte des couplages, au sens large, qui accompagnent la mise en œuvre pratique de l'opération de friture profonde : échelles de temps et d'espace peu ou pas séparables (cas de l'oxydation, de l'imprégnation

et de l'égouttage), phénomènes fortement couplés (transports-réactions), phénomènes en cascade (drainage-égouttage, imbibition-mouillage), phénomènes compétitifs (drainage-imbibition).

5.1.4. Les choix retenus

Quatre grands types de résultats sont présentés successivement :

- des contributions méthodologiques de mesures locales: une méthode de mesure locale des composés d'oxydation par FTIR disponible pour la production (Touffet et al., 2018) et une méthodologie encore prospective d'imagerie locale des propriétés mécaniques des parois cellulaires de pommes de terre frites (chapitre 5.2)
- le rôle de l'écoulement général de l'huile dans le bain sur les cinétiques d'oxydation (chapitre 5.3.) ;
- le rôle de l'écoulement de l'huile autour et dans le produit dans la distribution finale de l'huile (chapitre 5.4.) ;
- l'introduction des couplages dans les conditions de mise en œuvre (chapitre 5.5.).

Dans chaque partie, la capacité à observer directement ou à reconstruire indirectement via la modélisation ou la simulation les phénomènes localement et sur les temps courts est critique. Cette capacité a fait l'objet de développements importants ; les résultats typiques et les éléments de validation sont à chaque fois présentés en tête de chapitre. Quand les méthodes indirectes sont considérées suffisamment robustes, les résultats reconstruits/calculés/simulés sont combinés indifféremment avec les données expérimentales sans précaution particulière. D'un certain point de vue, il s'agit d'utiliser la modélisation et la simulation comme un microscope à force calculatoire pour accéder à des observables inaccessibles par l'expérience. À la fin de chaque partie, les résultats et les conclusions intermédiaires sont remis en perspective pour tenir compte des biais et des limites de l'ensemble des techniques considérées.

Parce que les parties 5.3 et 5.4 privilégient l'étude des phénomènes et non leurs conséquences technologiques actuelles ou futures, une quatrième partie (5.5) présente finalement une sélection d'analyses raisonnées des performances de l'huile (au sens large) dans une logique d'ingénierie et d'innovation. Il s'agit notamment de recombinaison des connaissances déjà acquises et celles de ce mémoire pour encourager les évolutions qui suivent les lignes directrices en génie des procédés : i) intensification des procédés (flux de chaleur plus importants, volume d'huile et volume d'équipement plus réduit), ii) opération multifonctionnelle (préchauffage/décongélation, cuisson/friture, déshuilage), iii) procédé plus sobre (moins d'effluents gazeux et liquides, moins de perte d'huile). Il est finalement rappelé que

l'ambition est d'apporter des réponses cognitives et raisonnées et non de détailler une technologie ou une mise en œuvre particulière.

5.2. Contributions méthodologiques pour l'étude locale des mécanismes mis en jeu durant l'opération de friture profonde

Deux contributions méthodologiques, utilisant des techniques spectroscopiques dans l'infrarouge moyen, ont été développées. Ces travaux font suite à des travaux pionniers explorés dans des thèses et post-docs précédents. La mesure locale des cinétiques d'oxydation en cours de friture a été validée (Patsioura et al., 2017) et a été utilisée en production dans ces travaux (voir § 5.3). Il ne s'agit pas d'une démarche complètement nouvelle mais elle a été rationalisée et calibrée en utilisant une bibliothèque de déconvolution de signaux développés par l'équipe (Nguyen et al., 2015). En revanche, la mesure locale de propriétés mécaniques par imagerie infrarouge en mode ATR est très originale et repose sur deux observations préliminaires: i) le spectre de vibration infrarouge est affecté par la pression de la pointe du prisme, ii) le spectre de vibration est affecté par la température locale de la mesure. Les analyses plus poussées ont démontré que les réponses mesurées étaient bien plus spécifiques qu'un simple palpeur sensible à la qualité du contact (pression ou sélection) et étaient spécifiques des constituants présents sous la pointe du prisme. La seconde campagne de mesure au Synchrotron Soleil (ligne SMIS) a permis de valider le principe d'imagerie spécifique des propriétés mécaniques locales de constituants de la paroi de pomme de terre dans les conditions de friture. Les résultats principaux de cette nouvelle technique d'imagerie *in situ* des propriétés mécaniques par contact avec la surface plane d'un prisme sont présentés. Même si le temps a été insuffisant pour pleinement appliquer la méthode aux produits frits, elle permettrait de caractériser rapidement (dans l'heure) le gradient de propriétés entre le cœur et la croûte à la suite de tout traitement hydrothermique.

5.2.1. Mesures locales des composés d'oxydation par déconvolution de spectre FTIR

Les méthodes classiques de caractérisation des produits d'oxydation sont soit trop globales ou trop spécifiques pour pouvoir remonter au mécanisme réactionnel *in situ* et en temps réel. Les mesures FTIR sur des gouttes ou des petites aliquotes offrent potentiellement l'avantage d'une imagerie chimique pour un spectre large de fonctions chimiques. Elle est relativement bien décrite pour les composés d'oxydation stables (dits « secondaires ») mais elle reste sans analyse quantitative pour les hydroperoxydes et plus généralement pour tous les composés oxydés comportant une fonction hydroxyle (alcools, acides). Ce travail a bénéficié d'une importante collection d'échantillons obtenus dans des conditions contrôlées d'oxydation et caractérisés à la fois par les méthodes de référence (Patsioura et al., 2017) et mesurés par absorption dans l'infrarouge moyen en réflexion totale atténuée

(Touffet et al., 2018). Cette partie présente la justification et la validation des principaux estimateurs quantitatifs retenus dans cette étude.

5.2.1.1. Vue générale de la méthode

- **Description des spectres en condition de vieillissement accéléré**

Les spectres décrits dans cette partie ont été obtenus à partir d'huile oxydée de manière accélérée dans un réacteur à bulles (débit d'air supérieur à $17 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ pour un volume de 3 L). Les cinétiques du taux de composés polaires (TPC) sont présentées dans le cas du vieillissement accéléré d'une huile de tournesol dans le réacteur à bulles (180°C) ou dans le cas d'un vieillissement standard (voir § 4.2.5). La cinétique est ainsi trente fois plus rapide dans le réacteur à bulles que lors des cycles standards

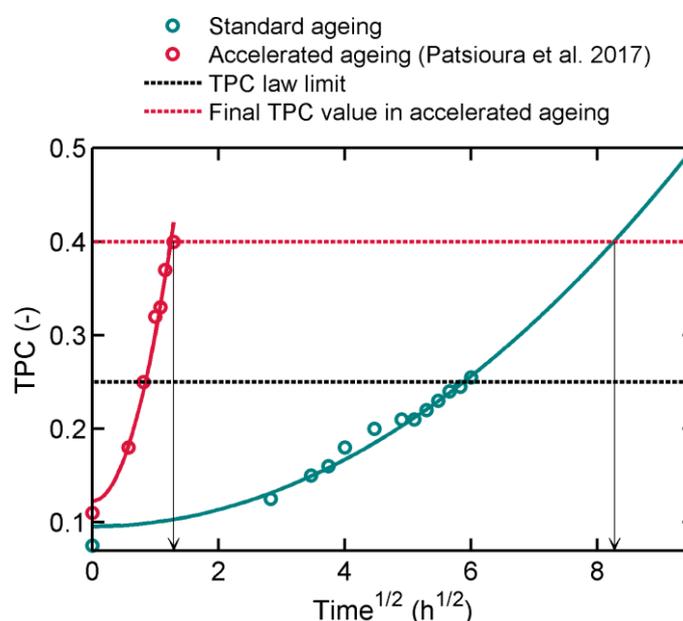


Figure 5.2 : Augmentation du taux de composés polaires (TPC) en cours oxydation selon des cycles standards ou accélérés.

La Figure 5.3 présente des spectres typiques en infrarouge moyen pour une cinétique d'oxydation de l'huile de tournesol oxydée à 180°C dans le réacteur à bulles, dont le principal avantage est d'exacerber la réponse des fonctions chimiques créées par l'oxydation.

Les mesures de référence sont détaillées dans Patsioura et al. (2017) et les mesures infrarouges dans (Touffet et al., 2018). La Figure 5.3a montre que la variation du signal (absorbance) est relativement faible, même dans des conditions accélérées d'oxydation. Toutes les bandes d'absorption tendent à augmenter ou diminuer linéairement avec le temps, à l'exception de la bande du dioxyde de carbone vers 2380 cm^{-1} . La pente correspondante est tracée en fonction du nombre d'onde dans la Figure

5.3b. Elle met en évidence l'existence de quatre régions d'intérêt (ROI) avec une réponse importante avec le degré d'avancement des réactions d'oxydation :

- ROI 1 : région de 3600 à 3200 cm^{-1} croissante avec le temps d'oxydation associé à une variation de $4 \cdot 10^{-5} \cdot \text{min}^{-1}$;
- ROI 2 : région de 3040 à 2970 cm^{-1} décroissante avec le temps d'oxydation associé à une variation de $5 \cdot 10^{-5} \cdot \text{min}^{-1}$;
- ROI 3 : région de 1740 à 1680 cm^{-1} croissante avec le temps d'oxydation associé à une variation de $1 \cdot 10^{-4} \cdot \text{min}^{-1}$;
- ROI 4 : région de 1040 à 940 cm^{-1} croissante avec le temps d'oxydation associé à une variation de $5 \cdot 10^{-5} \cdot \text{min}^{-1}$;

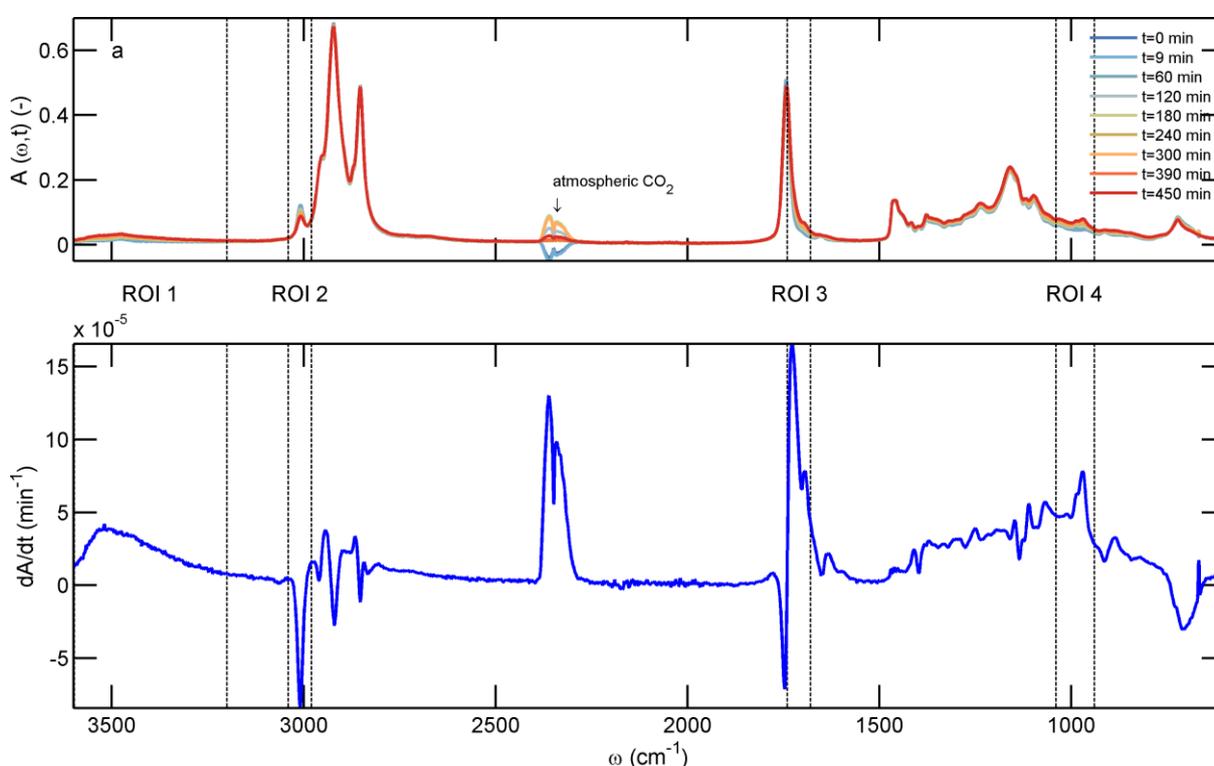


Figure 5.3 : Spectres typiques de l'huile SO (a) oxydées en conditions de dissolution de l'oxygène non limitante (Patsioura et al., 2017) et coefficient directeur de chaque nombre d'onde.

La mesure FTIR en mode ATR permet au mieux de détecter des variations associées à une progression des réactions d'oxydation d'au moins 5 minutes dans les conditions accélérées. Cette condition est bien évidemment repoussée à des temps longs dans des conditions d'oxydation moins sévère (dissolution de l'oxygène limitante, température plus faible). Il est rappelé par ailleurs que le rapport signal sur bruit (SB) est dépendant de la bande spectrale considérée et du nombre de spectres

accumulés. Les résultats de la Figure 5.3 ont été obtenus avec une accumulation de 64 spectres, soit un temps d'acquisition d'une minute.

- **Interprétation globale des spectres**

L'évolution quasi monotone de la totalité des bandes d'intérêt est le principal obstacle à la construction d'estimateurs robustes pour les intermédiaires réactionnels comme les hydroperoxydes, les alcools ou pour l'identification d'évolution lente de composés plus stables comme la perte de la fonction conjuguée par énoisation et β -scission. En première approximation, les spectres infrarouges témoignent de l'accumulation de fonctions nouvelles : alcools (3550 cm^{-1}), hydroperoxydes (3430 cm^{-1}), acides carboxyliques (3300 cm^{-1}), aldéhydes (1730 cm^{-1}), insaturations *trans* conjuguées (990 cm^{-1}) et isolées (970 cm^{-1}) ou la disparition de fonctions chimiques ou d'isomères initialement présents comme les insaturations en configurations *cis* (3010 cm^{-1}). L'ensemble des phénomènes décrits est cohérent avec l'augmentation concomitante du taux de composés polaires, cumulant tous les produits oxygénés (voir Figure 5.2).

Cette évolution doit en effet être comprise comme la conservation i) de l'oxygène additionné lors de la propagation du processus oxydatif et ii) des conjugaisons générées par le mécanisme d'arrachement de protons (voir partie 2.4.1.2) quand les produits primaires d'oxydation (hydroperoxydes) sont convertis en composés secondaires (alcools et composés carbonylés) plus ou moins stables. Seuls les transferts en phase gaz (par volatilisation des composés de scission) ou par la création de dépôts/gommes solides (par polymérisation et physisorption sur les surfaces exposées de la friteuse) modifient le bilan en oxygène fixé. Le but de l'analyse fine des spectres est la détection et la quantification d'une conversion d'une fonction chimique en une autre indépendamment des molécules qui portent ces fonctions (i.e ; une même molécule peut porter plusieurs fonctions chimiques). Dans ce cadre, l'interprétation a posteriori de l'ordre des réactions chimiques (acte mono ou bimoléculaire) associées doit être considérée avec prudence, parce qu'il n'est pas possible de discriminer une réaction se produisant au sein d'un même acide gras, d'un triacylglycérol ou entre acylglycérols. La possibilité de créer des complexes via le réseau coopératif de liaisons hydrogène (voir § 4.2.6.3.) complexifie l'analyse pour les composés les plus polaires. Les différentes combinaisons de liaisons hydrogènes entre groupes accepteurs et donneurs d'hydrogène démultiplient et déplacent les bandes d'absorption, qui finissent pas se recouvrir (van de Voort et al., 1994a; van de Voort et al., 1994b). À ce titre, il est important de remarquer que les mesures ont été réalisées à température ambiante, c'est-à-dire dans des conditions où les liaisons hydrogènes sont favorisées. L'utilisation de températures de mesure plus élevées peut sembler plus favorable, mais il faut noter que l'indice de réfraction du prisme en diamant, et donc l'épaisseur de la zone traversée par l'onde évanescente dépendent aussi de la température. Les mesures à température ambiante sont un compromis entre la stabilité de l'échantillon, la répétabilité de

la mesure et la difficulté d'interprétation des spectres. Dans les cas étudiés ici, la région ROI 1 comporte quatre bandes majoritaires, qui ont été analysées finement et comparées avec un modèle réactionnel simplifié (voir § 4.2.6.3 et Tableau 4.5).

- **Interprétation des ROIs**

Le processus thermo-oxydatif conduit aux grandes échelles de temps à l'accumulation de produits d'oxydation relativement stables et à la consommation des insaturations en configuration cis. Toutes les bandes d'absorption tendent donc à corrélérer entre elles. Dans le détail, toutes les régions n'évoluent pas de manière synchrone. Par exemple, le ROI 1 associée à la fois aux produits primaires d'oxydation et à des produits secondaires (alcools et acides carboxyliques) devrait présenter différentes cinétiques avec un retard pour la production d'acides et d'alcools comparativement aux hydroperoxydes. Ces propriétés essentiellement de retard et de conversion des bandes d'absorption ont été mises à profit pour reconstruire localement le mécanisme de propagation et de terminaison dans l'huile.

Le ROI 1 ($3600-3200\text{ cm}^{-1}$) est associé aux liaisons O-H des différents produits d'oxydation primaires (hydroperoxydes) ou secondaires (alcools et acides carboxyliques). L'accumulation importante de ces composés en cours d'oxydation augmente de manière importante le nombre de donneurs et d'accepteurs potentiels d'hydrogènes (voir Tableau 4.6). Au moment de la mesure, à température ambiante, les réseaux coopératifs des liaisons hydrogènes sont favorisés et les bandes d'absorption se multiplient puis finissent par se chevaucher. Le ROI 1 est alors caractérisé par un faible signal d'absorbance très élargi comparativement aux autres ROIs. Une déconvolution est ainsi nécessaire pour séparer les pics se chevauchant et mettre en évidence des comportements non linéaires. Des Gaussiennes ont été préférées à des Lorentziennes pour reconstruire les ROIs car leurs bases larges sont plus robustes vis-à-vis des erreurs de ligne de base tout en préservant la forme originale des bandes d'absorption (voir la discussion dans (Nguyen et al., 2015)). La décomposition linéaire dans les ROIs permet une reconstruction correcte des quatre ROIs. Les décompositions typiques dans le ROI 1 pour deux huiles (SO et HOSO) et deux températures (140°C et 180°C) sont présentées sur la Figure 5.4. Les décompositions mettent en évidence de larges variations des quatre pics en fonction des conditions d'oxydation. En début d'oxydation, le pic 1.2 est le plus intense et correspond à la fonction esters des triacylglycerols. En cours d'oxydation, la bande d'absorption se déforme par le développement des pics 1.1 (représentant majoritairement la fonction alcool) et 1.3 (représentant majoritairement la fonction hydroperoxyde) qui finissent par se chevaucher. À 180°C , dans le cas de SO et HOSO, le pic dominant est le pic 1.1 au bout de 480 minutes. Ce pic est témoin d'un stade avancé d'oxydation et d'une forte décomposition des hydroperoxydes menant à la production d'alcool notamment (Figure 5.4b,d).

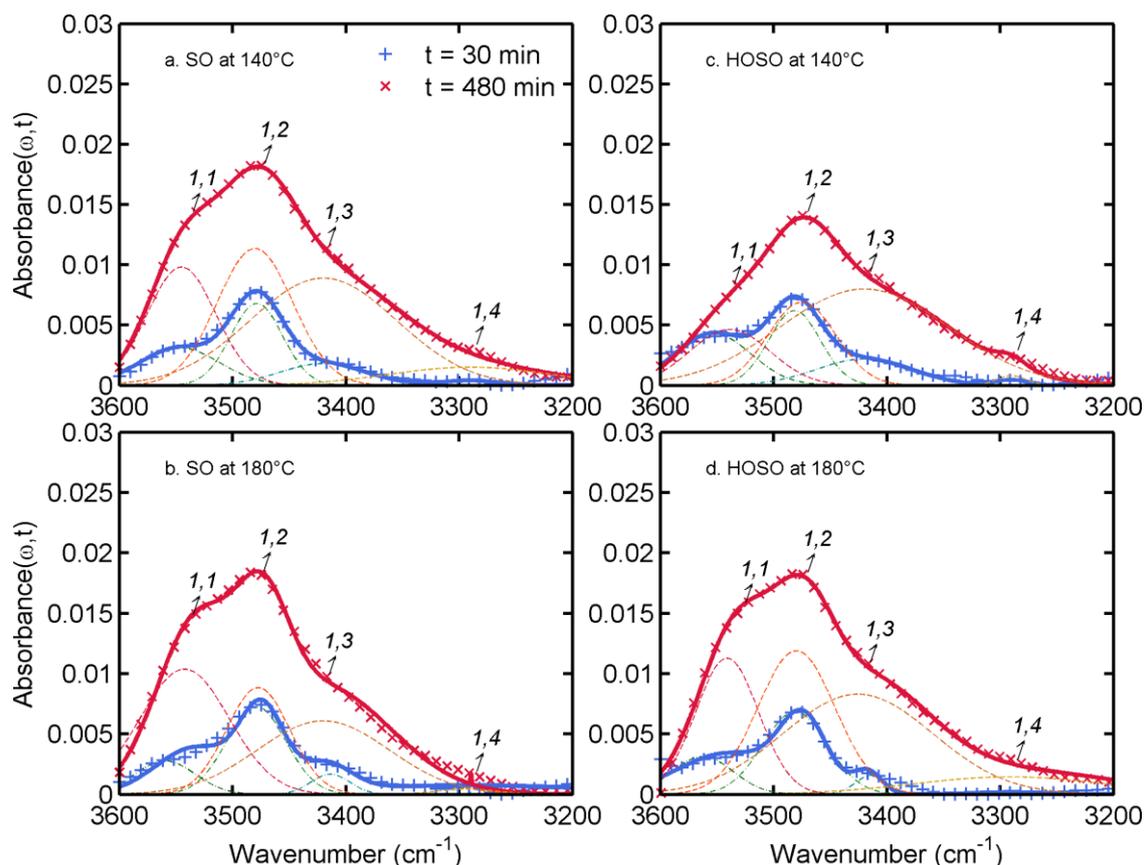


Figure 5.4 : Spectres FTIR reconstruits (lignes continues) et déconvolués (lignes hachurées) dans le ROI 4 pour SO à 140°C (a), SO à 180°C (b), HOSO à 140°C (c) et HOSO à 180°C. Les symboles représentent les spectres mesurés.

Les variations des spectres dans les ROIs $i=2..4$ sont présentées sur la Figure 5.5 pour l'huile SO à 140°C. La diminution de la bande d'absorption des insaturations *cis* (pic 2,1) et l'augmentation correspondante des bandes d'absorption des composés *trans* (pics 4.1 et 4.2) sont fortes et facilement identifiées (Figure 5.5a,c). Les bandes d'absorption des aldéhydes saturés et insaturés (3,2 et 3,3 sur la Figure 5.5b) sont moins intenses et nécessitent une correction de ligne de base plus précise pour les séparer de l'imposante bande d'absorption des esters (pic 3,1 dans la Figure 4.5). Les intensités des bandes d'absorption associées aux ROIs $i=2..4$ évoluent de manières similaires avec le temps et leurs propriétés relatives ne varient pas avec la température. Les bandes d'absorption du ROI 1 sont en revanche plus affectées par la température et la composition de l'huile. Pour des temps courts ou des températures faibles, le signal des hydroperoxydes (pic 1,3) est identifiable l'œil nu durant la première heure d'oxydation. Il est ensuite submergé par le pic des alcools s'accumulant dans le bain de friture. Des faits similaires ont déjà été décrits par van de Voort et al. (1994b).

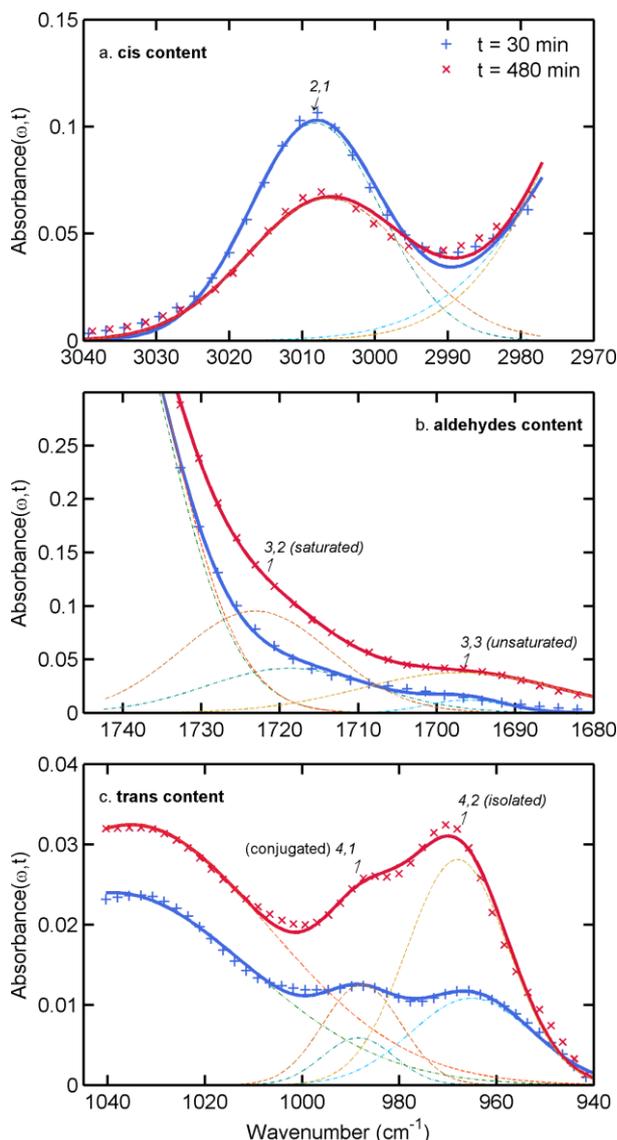


Figure 5.5 : Spectres FTIR reconstruits (lignes continues) et déconvolués (lignes hachurées) dans les ROI 2 (a), ROI 3 (b) et ROI 4 (c) pour SO à 140°C. Les symboles représentent les spectres mesurés.

- **Estimation des coefficients de calibration et validation de la méthode**

Les coefficients de calibration $\{a_{i,j}\}$ apparaissant dans les Eqs (4.9), (4.11)-(4.16) ont été identifiés en utilisant une minimisation non négative des moindres carrés appliquée à CD (diènes conjugués), PI (indice de peroxyde), PA (indice de para-anisidine) et FFA (acides carboxyliques) dans le cas de l'huile de tournesol qui est la plus sensible à l'oxydation et pour laquelle un plus grand nombre d'échantillons étaient disponibles (614 mesures de références et 58 spectres FTIR). Les calibrations ont ainsi été réalisées sur une large gamme de concentration pour CD (0-0.2 $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$), PA (0-0.035 $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$) et PI (0-0.15 $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$). La validation de la méthode a été réalisée sur un ensemble de mesures indépendantes (216 mesures de références et 52 spectres FTIR) correspondant à l'oxydation de l'huile de tournesol oléique (HOSO) dans des conditions similaires à l'oxydation de l'huile de tournesol (SO). Les huiles SO et HOSO présentant deux compositions très différentes en acides gras et deux

comportements différents vis-à-vis de l'oxydation, la prédiction pour CD, PI, PA et FFA constitue ainsi un réel défi pour la méthode.

- **Récapitulatif et critique des estimateurs**

Les résultats montrent qu'il est possible de mesurer les principaux composés d'oxydation à partir d'un petit échantillon d'huile, typiquement avec un volume inférieur à 1 mL. La méthode FTIR en mode ATR peut donc être utilisée pour faire une cartographie des composés d'oxydation dans un bain d'huile et mettre en évidence éventuellement des gradients ou des spéciations particulières en fonction, par exemple, de la température. Les différents estimateurs proposés à partir des quatre ROIs permettent de détecter des variations correspondant, dans des conditions accélérées, à des durées d'oxydation de cinq minutes. Dans des conditions plus tempérées d'oxydation, ces durées seront encore allongées (voir la Figure 2.29). Les principales erreurs pour chacun des estimateurs sont résumées dans le Tableau 5.1. Du fait des limites de détection et de quantification, la mesure locale estime la concentration locale avec un retard important d'au moins cinq minutes. Cette durée doit être comparée aux temps caractéristiques d'échauffement de l'huile dans chacun des compartiments et au temps de recirculation de l'huile entre ces compartiments. Quand les retards sont trop importants, l'information expérimentale seule ne sera pas suffisante et l'analyse devra s'appuyer sur des reconstructions par modèles et simulations. La mesure est toujours valide dans les cas suivants :

- étude cinétique pour un compartiment considéré homogène (pour l'identification de constantes cinétiques, par exemple) ;
- cartographie à partir de N échantillons prélevés à N positions dans le bain au même moment (pour la mise en évidence de gradients dans le bain, par le bain).

La séparation formelle des contributions réactives et de transport requiert une analyse au moins par compartiments. Le chapitre 5.3.1 détaille la nature (dimension, température, vitesse et temps de séjour) de ces compartiments dans une friteuse batch domestique prise comme exemple de réalisation de l'opération de friture. La paramétrisation et l'étude du transport couplée à la décomposition des hydroperoxydes sont détaillées dans la partie 5.3.2.

Tableau 5.1 : Récapitulatif des ROIs, fonctions chimiques évaluées, estimateurs, limites de détection, de quantification et erreur relative des estimateurs dans le cas de l'étude de l'oxydation accélérée de SO à 180°C (n.d. non déterminé)

ROI	Chemical function	Example of compound	Interpretation	Estimators	$\{a_{i,j}\}$ (Value \pm confidence interval 95%)	Calibration	Detection limit (mol·kg ⁻¹)	Quantification limit (mol·kg ⁻¹)	t _{LQ} (min)	Relativ error
1	Alcohol	Octanol, pentanol	Volatile compound	$A_{1,1}$ (Eq 4.9)	$a_{1,1} = 0.146 \pm 0.018$	No	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	Hydroperoxide	Oleic acid hydroperoxide, linoleic acid hydroperoxide	Primary oxidation product	PI (Eq 4.11)	$a_{1,1}^d = 0.011 \pm 0.002$	Reference measurement	$8 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	5	1
				PI (Eq 4.9)	$a_{1,1} = 0.146 \pm 0.018$; $a_{1,2} = 0.084 \pm 0.037$; $a_{1,3} = 0.135 \pm 0.015$; $a_{1,4} = 0.050 \pm 0.031$	Reference measurement	$1 \cdot 10^{-2}$	$1.1 \cdot 10^{-2}$	n.d.	0.2
Carboxylic acid	Butanoic acid, hexanoic acid	Sur-oxidized compound	FFA (Eq 4.12)	$a_{1,4}^{FFA} = 7.51 \pm 0.78$	Reference measurement	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
2	Cis isolated unsaturation	Non-oxidized tricaylycerol	Initial product	$A_{2,1}$ (Eq 4.13)	$a_{2,1} = \text{n.d.}$	Indirect validation with initial oil composition	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
3	Saturated aldehyde	Butanal, hexanal	Volatile compound	SA (Eq 4.15)	$a_{3,2} = 0.035 \pm 0.001$	Indirect validation by comparison with literature results	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	Unsaturated aldehyde	3-nonenal, 2,4 decadienal	Volatile compound	PA (Eq 4.14)	$a_{3,3} = 0.035 \pm 0.001$	Reference measurement	$2.5 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-2}$	5	0.16
4	Trans isolated unsaturation	Oleic acid hydroperoxide, 3-nonenal	Various oxidized compouds	$A_{4,2}$ (Eq 4.13)	$a_{4,2} = \text{n.d.}$	Indirect validation with initial oil composition	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	Trans-trans conjugated unsaturation	Linoleic acid hydroperoxide, 2,4 decadienal	Various oxidized compouds	CD (Eq 4.13)	$a_{4,1} = 0.953 \pm 0.033$	Reference measurement	$1 \cdot 10^{-2}$	$1.1 \cdot 10^{-2}$	5	0.25

5.2.1.2. Cinétiques reconstruites pour les principaux indices biochimiques

Les cinétiques reconstruites sont présentées sur les Figure 5.6, Figure 5.7 et Figure 5.8. Les cinétiques étant globalement bien reconstruites pour les données de calibration et les données de validation, les évolutions des aires des pics non calibrés (isomères *cis* et *trans*, alcools correspondants aux pics 2,1, 4,2 et 1,1 respectivement) sont aussi présentées. Ils apportent en effet différentes informations sur les mécanismes d'oxydation en conditions de friture. Les flèches verticales en position supérieure indiquent les temps pour atteindre deux valeurs typiques de TPC (25% et 40%) dans le réacteur à bulles. Pour SO, ces valeurs de TPC sont atteintes en 30 minutes et 90 minutes respectivement. Dans le cas d'un vieillissement standard, ces valeurs sont atteintes pour environ 18 et 32 cycles de deux heures. Les conditions de vieillissement accéléré multiplient les vitesses d'oxydation par 40 comparativement aux vitesses de vieillissement standard. En conditions accélérées, remplacer SO par HOSO augmente les durées pour atteindre les valeurs critiques de TPC d'une valeur proche du ratio de protons labiles (environ 1.28). Des conclusions similaires ont été présentées par Dobarganes et al. (1993) pour un vieillissement non accéléré. Abaisser la température de l'huile à 140°C augmente les durées de 50 minutes pour HOSO. Pour SO, la durée pour atteindre les valeurs critiques de TPC ne semble pas être modifiée par la température.

Les cinétiques reconstruites monotones sont présentées premièrement car elles correspondent à l'accumulation d'espèces relativement stables : des produits de réarrangement (CD, isomères *cis-trans*) et des produits secondaires (aldéhydes et alcools). Les estimateurs non monotones associés à des produits instables sont présentés ensuite.

- **Diènes conjugués et isomères associés**

La Figure 5.6 présente les cinétiques reconstruites des CD ainsi que l'évolution des pics 2,1 (teneur en composés *cis*) et 4,2 (teneur en composés *trans*). CD augmente de manière monotone avec le temps et atteint un quasi-plateau indépendamment de la température. Comme 99% des acides linoléiques oxydés passent par l'état de diènes conjugués (Haslbeck et al., 1983) le plateau représenterait un taux de conversion des C_{18:2} en CD de 8% environ quand le TPC atteint 40%. Des températures en dessous de 160°C retardent la production de CD de 20-40 minutes environ. Globalement, les estimateurs reproduisent correctement les tendances et les valeurs des cinétiques de références.

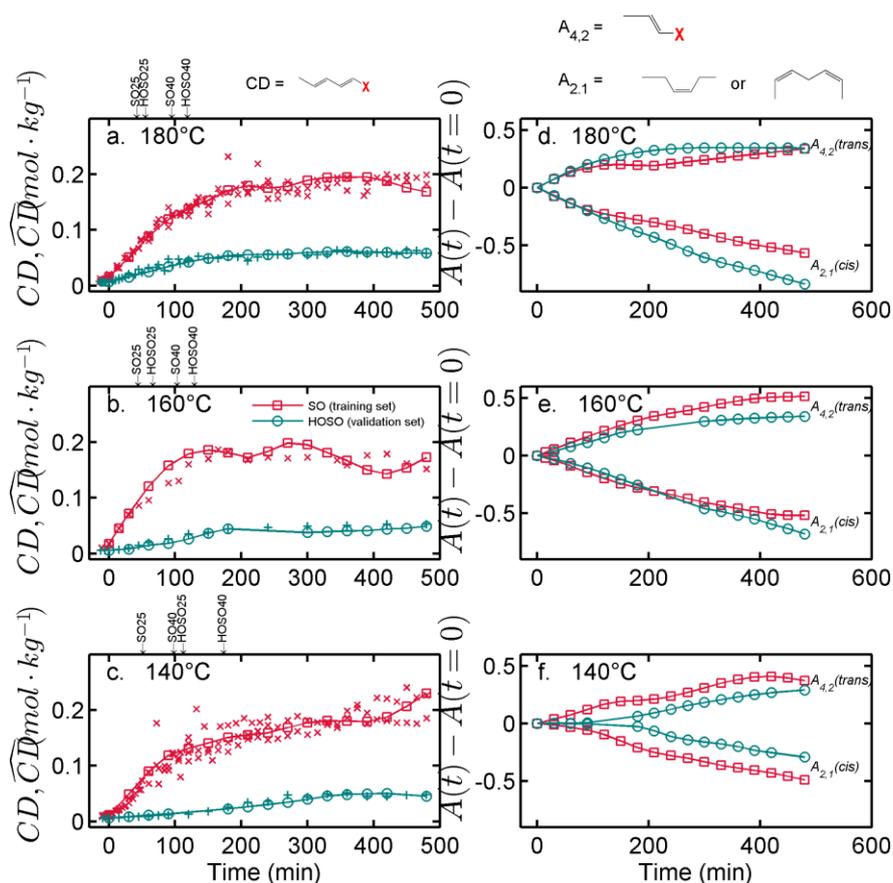
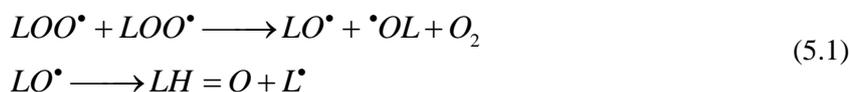


Figure 5.6 : Cinétiques expérimentales (+ et ×) et reconstruites (□ et o) des diènes conjugués (a-c) et des insaturations isolées cis et trans (d-f) à 180°C (a, d), 160°C (b, e) et 140°C (c, f).

Les fonctions chimiques correspondant aux CD, cis et trans isomères sont présentées en a et d respectivement. X peut être un hydrogène, une fonction hydroperoxyde ou carbonyle.

- Produits d'oxydation secondaires stables

Les diènes conjugués comprennent à la fois les composés primaires (hydroperoxydes) et secondaires (aldéhydes, alcools) d'oxydation. Les aldéhydes sont produits par des processus de scissions des radicaux alcoyles (issus des réactions de décomposition des hydroperoxydes ou de terminaison) conduisant à la formation de composés de volatils de petites tailles (Tobolsky et al., 1950; Frankel, 1983). En condition de friture, dans le cadre des réactions de terminaisons, le mécanisme se fait en deux étapes :



Ce mécanisme de terminaison domine quand la dissolution de l'oxygène n'est pas limitante, ce qui est le cas dans le réacteur à bulles. Quand la dissolution de l'oxygène est limitante, des terminaisons impliquant des radicaux alkyles peuvent se produire. Les pics 3,2 et 3,3 sont assignés aux aldéhydes saturés et insaturés respectivement. Dans les faits, des cétones peuvent aussi être produites et leurs bandes d'absorption (entre 1700 et 1725 cm^{-1}) contribuent donc aux pics 3,2 et 3,3. De plus, les ces pics

sont accoudés au pic massif 3,1 des esters rendant difficile une déconvolution fine de l'ensemble des contributions. Les coefficients $a_{3,2}$ et $a_{3,3}$ communs ont été envisagés pour l'ensemble des composés carbonylés mais corrélés aux quantités d'aldéhydes attendues. Des hypothèses similaires ont été suivies par Moya Moreno et al. (1999). Les cinétiques reconstruites des aldéhydes sont présentées sur la Figure 5.7. L'estimateur de PA par FTIR est consistant avec les mesures biochimiques (Figure 5.7a-c). Les retards sont bien reconstruits, en particulier quand ils sont significatifs comme à 140°C pour HOSO (Figure 5.7c). Les vitesses de productions sont proportionnelles avec la teneur initiale en $C_{18:2}$.

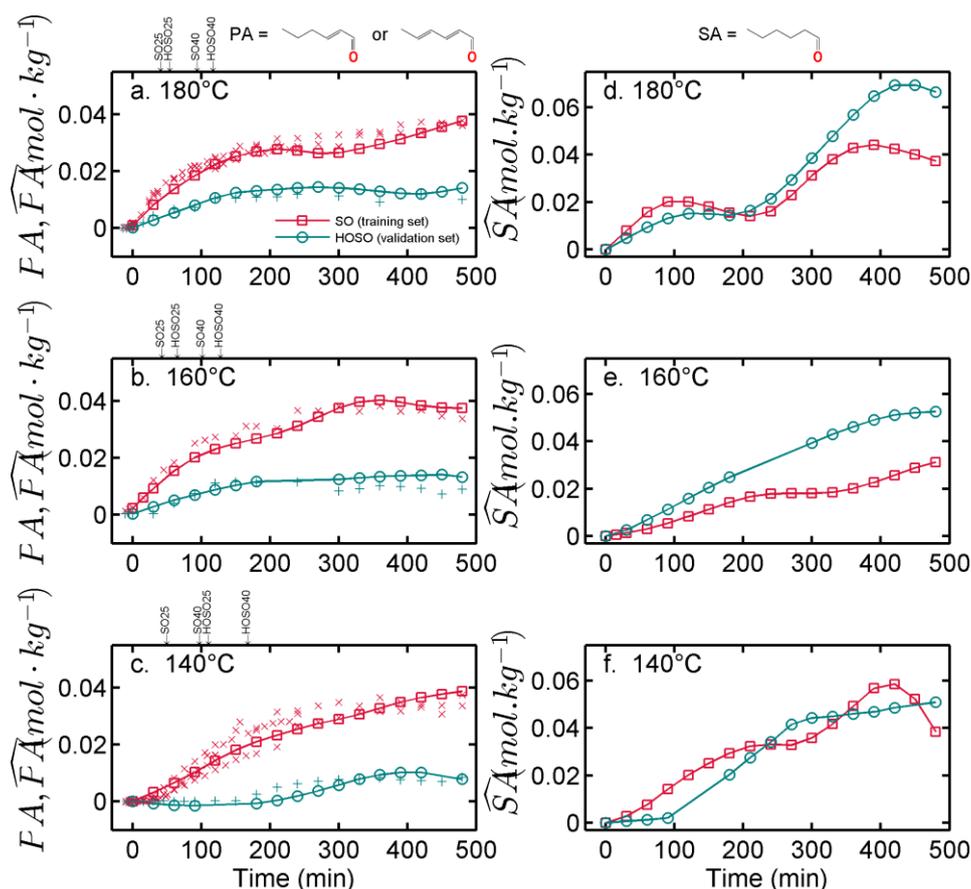


Figure 5.7 : Cinétiques expérimentales (+ et x) et reconstruites (□ et o) des aldéhydes insaturés (a-c) et des aldéhydes saturés (d-f) à 180°C (a, d), 160°C (b, e) et 140°C (c, f).

Les fonctions chimiques correspondant aux aldéhydes insaturés et saturés sont présentées en a et d respectivement.

Les cinétiques des aldéhydes saturés (SA) sont présentées sur la Figure 5.7d-f. Le ratio des concentrations en aldéhydes saturés par les concentrations en aldéhydes insaturés est comparable à ceux déterminés par Frankel (1983).

- **Produits d'oxydation primaires instables**

Comme discuté par Patsioura et al. (2017), la quantité d'hydroperoxydes présents dans le bain d'huile oxydée est le résultat d'un équilibre entre leur production en présence d'oxygène et leur décomposition. Les cinétiques d'hydroperoxydes (Figure 5.8a-c) présentent un maximum qui correspond à l'état stationnaire. Ce maximum est suivi par une diminution de la quantité de LOOH quand les réactions de terminaisons dominent la réaction de propagation. L'augmentation du pic 1,1 (Figure 5.8d-f) au cours de l'oxydation confirme le mécanisme de production d'alcool (par propagation ou par β -scission) suite à la décomposition des hydroperoxydes. Cette production est rapide à 180°C, ralentie à 160°C et significativement retardée à 140°C.

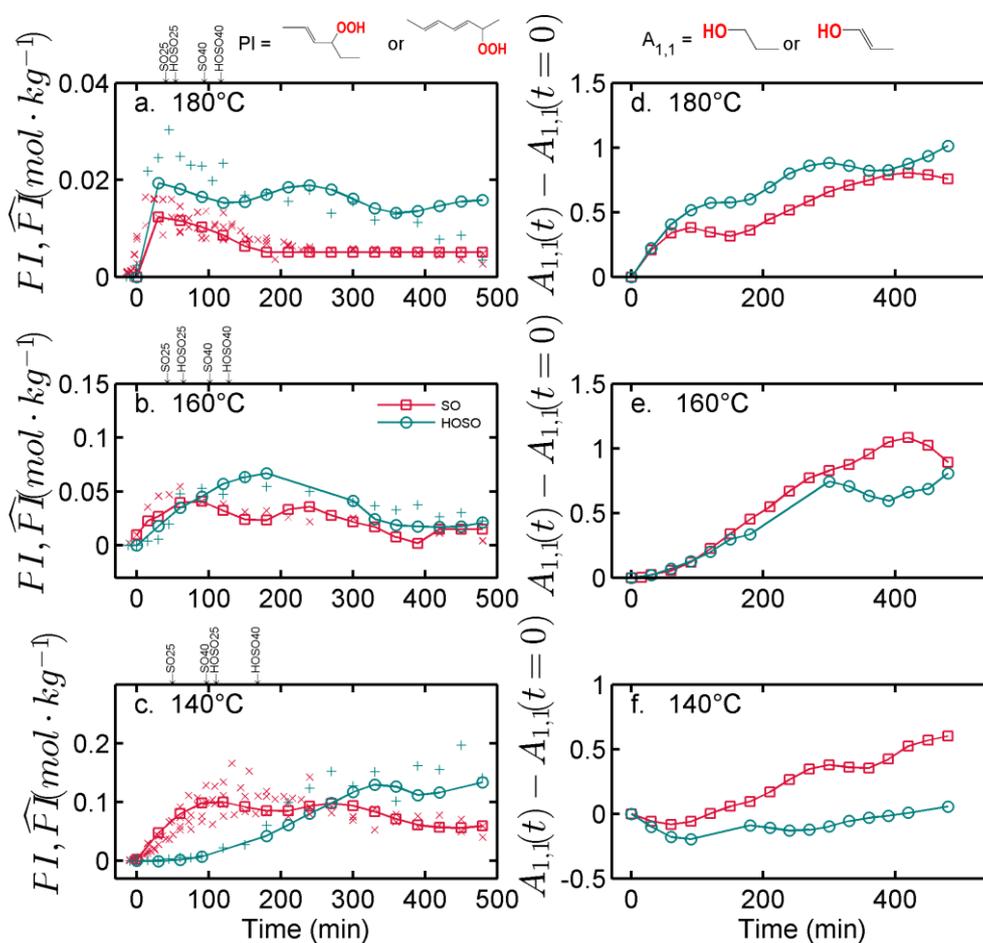


Figure 5.8 : Cinétiques expérimentales (+ et ×) et reconstruites (□ et ○) des hydroperoxydes (a-c) et des alcools (d-f) à 180°C (a, d), 160°C (b, e) et 140°C (c, f).

Les fonctions chimiques correspondant aux hydroperoxydes et aux alcools sont présentées en a et d respectivement.

Principales caractéristiques de la mesure locale des composés d'oxydation par déconvolution de spectres FTIR

Les composés d'oxydation sont détectés et quantifiés en une seule fois dans un microéchantillon d'huile (< 1 mL) déposé ou transféré en ligne sur spectroscope infrarouge en mode ATR avec un prisme diamant. La méthode à quatre ROIs permet de quantifier huit fonctions chimiques (hydroperoxydes, alcènes, alcools, aldéhydes, acides carboxyliques, etc.) avec une fiabilité équivalente aux méthodes de référence plus lourdes. La calibration et validation s'appuient sur plus de 600 mesures collectées avant le démarrage de ces travaux par le laboratoire.

La mesure est rapide (2 minutes, un peu plus si équilibrage en température) et peut être réalisée sur des échantillons frais ou stockés à -80°C. Dans la logique de la thèse, il s'agit de la méthode de référence pour étudier de manière peu intrusive dans l'huile :

- i) La cinétique de décomposition des hydroperoxydes dans le réacteur à bulles (partie § 5.3.4)
- ii) La cartographie des composés d'oxydation dans le bain d'huile et l'orientation des schémas de propagation et terminaison (partie § 5.5.2.3).

Des mesures complémentaires dans l'espace gazeux, notamment pour produire un bilan plus précis des composés d'oxydation, sont proposées dans la partie § 5.5.2. Il s'agit de mesures globales en ligne par photo-ionisation et des mesures hors ligne après piégeage.

5.2.2. Imagerie mécanique des parois cellulaires des pommes de terre frites

La prise d'huile dans les pommes de terre pré-frites congelées se passe à travers des défauts engendrés par des ruptures mécaniques (notamment pendant la friture de finition, voir § 5.4) entre une croûte rigide à l'état vitreux et un cœur déformable à l'état caoutchoutique. Un certain nombre de méthodes existe pour estimer les températures de transitions vitreuses (T_g) et évaluer le comportement mécanique des matériaux alimentaires ou polymères plastiques (Roos, 2010). Aucune ne permet cependant de mettre aisément en évidence d'éventuels gradients de propriétés mécaniques à l'échelle de la dizaine de micromètres sans procéder par des dissections. La possibilité d'interpréter les spectres d'absorption des constituants des parois cellulaires de pommes de terre (principalement la pectine et la cellulose) dans l'infrarouge moyen afin d'évaluer leur comportement mécanique a été validée sur la ligne SMIS du Synchrotron SOLEIL. Validée sur des mesures ponctuelles (Touffet et al., 2016), la méthode a été généralisée pour imager les gradients de comportement mécanique.

La Figure 5.9 présente une image d'un échantillon de pomme de terre microtomé (en mode transmission dans le domaine visible) qui rend compte de l'échelle d'observation de l'image spectrale (champ de 176 μm x 176 μm) en mode ATR.

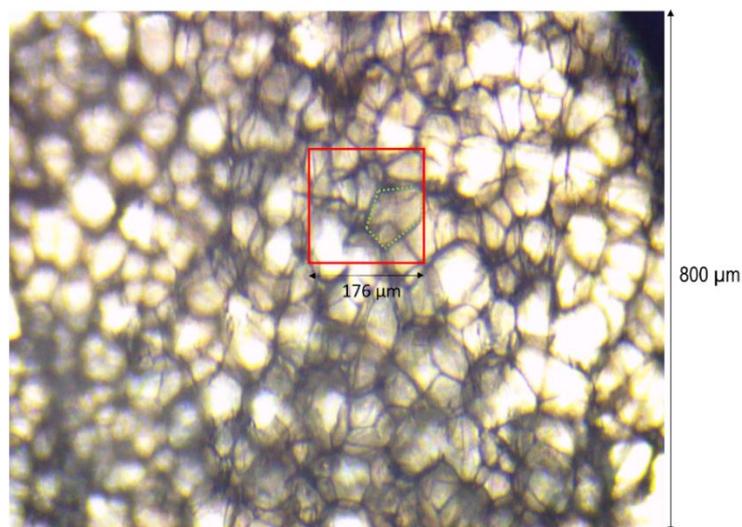


Figure 5.9 : Observation en transmission dans le visible de l'échantillon microtomé de pomme de terre (140 μm d'épaisseur).

Le carré rouge représente le champ d'observation de l'image spectral en mode ATR. La ligne verte hachurée représente les parois d'une cellule de parenchyme.

La première partie des résultats montrent qu'une augmentation de la pression de contact entre le prisme et l'échantillon intensifie le signal du spectre collecté lorsque le prisme est déplacé. La seconde partie montre une variation brusque du spectre infrarouge lorsque la température de transition vitreuse est franchie lors des rampe de température. Ce comportement pourrait être lié à l'augmentation rapide du volume spécifique lorsque l'échantillon passe à l'état caoutchoutique (voir le chapitre 8 de Sperling (2006)) et donc d'une augmentation de la pression de contact avec le prisme cette fois-ci parce que le comportement mécanique de l'échantillon est modifié.

5.2.2.1. Effet de la pression de contact entre l'échantillon et prisme

La pression de contact entre l'échantillon et le prisme de Germanium affecte fortement l'intensité des spectres collectés. Ce phénomène est illustré sur la Figure 5.10. La Figure 5.10a présente l'image spectrale (intégration de la bande d'absorption entre 1150 et 960 cm^{-1} , associée à la pectine et à la cellulose) à une étape au cours de la montée en pression. L'absorbance mesurée à chaque étape a été corrigée par l'absorbance initiale. Une augmentation de l'intensité est observée et met en évidence une structure organisée interprétée comme étant la paroi pecto-cellulosique. L'évolution de l'intensité de l'absorbance en dix points spécifiques de l'image de la Figure 5.10a est présentée sur la Figure 5.10b. L'intensité des points 2, 3, 9 et 10 augmente la première à mesure que la pression de contact s'accroît. Ils sont donc positionnés sur une partie saillante de l'échantillon qui entre la première en contact avec le prisme : ce sont les parois verticales d'une cellule. L'augmentation de l'intensité des points 4-8 est

retardée : ces points sont positionnés dans le fond de la cellule (paroi horizontale) et rentrent en contact avec le prisme quand la pression est maximale.

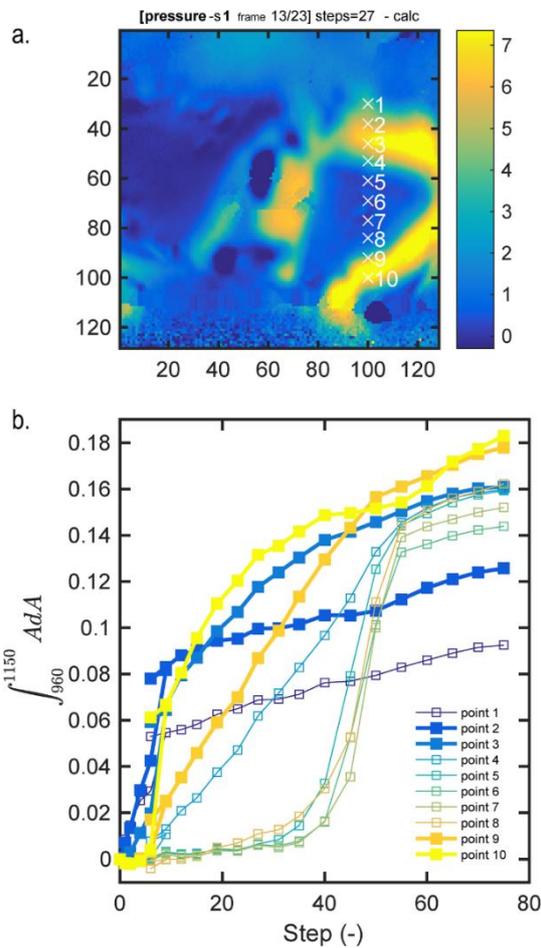


Figure 5.10 : Image spectrale 128x128 pixels (a) et évolution de la bande d'absorption du pic des pectines et de la cellulose (entre 1150 et 960 cm^{-1}) en différents points de l'échantillon au cours de la montée en pression du contact échantillon/prisme de Germanium (b).

5.2.2.2. Effet de la variation de température

Des échantillons équilibrés à différentes humidités relatives ont été soumis à des rampes de températures croissantes ou décroissantes. La Figure 5.11 présente l'évolution de la bande d'absorption entre 1150 et 960 cm^{-1} . Les images spectrales sont associées sont également présentées (à une température). Les structures cellulaires ne sont pas observables ici à cause d'un contact prisme/échantillon initial trop fort qui a détruit les structures.

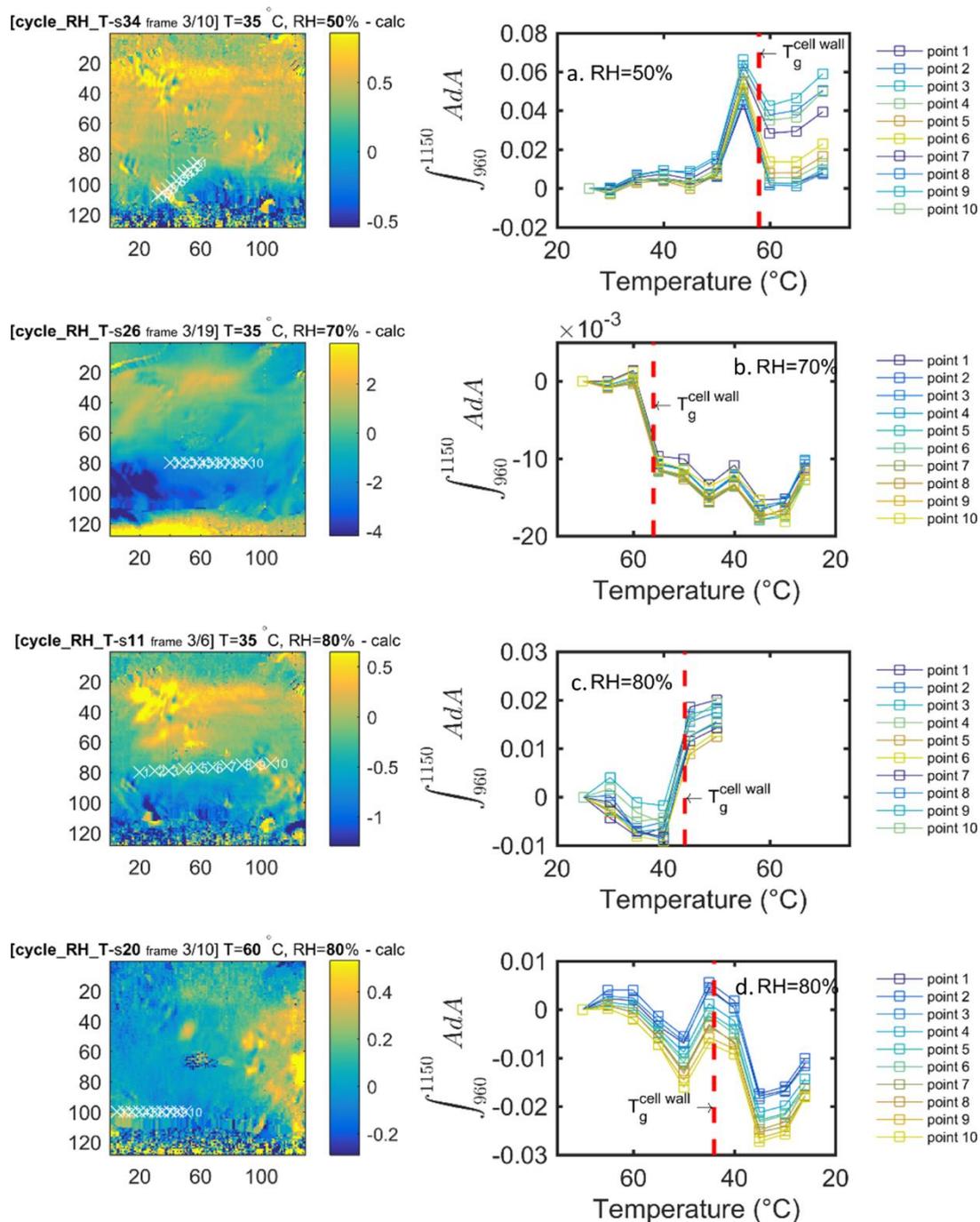


Figure 5.11 : Evolution de la bande d'absorption entre 1150 et 960 cm^{-1} (pectine, cellulose) au cours de rampes de température croissantes (a,c) ou décroissantes (bd) pour des échantillons équilibrés à différentes humidités relatives.

La localisation des dix points de mesures dans les échantillons est précisée sur la carte correspondante. La ligne pointillée en rouge indique la T_g mesurée par Georget et al. (2002) dans les mêmes conditions.

Une variation brutale de l'intensité de la bande d'absorption est observée sur une plage de températures proche de la T_g des parois pecto-cellulosique de cellules de carottes (composition très proche : ~51% de pectines et ~28% de cellulose, voir (Hoff and Castro, 1969; Greve et al., 1994; Georget et al., 2002)) mesurées par Georget et al. (2002). Il est donc estimé que les températures auxquelles se

produisent les variations plus brutales d'intensités de la bande d'absorption sont associées aux T_g . La variation plus importante de l'intensité du signal mesurée quand l'échantillon passe d'un état vitreux à caoutchoutique est attribuée à l'augmentation plus importante du volume spécifique quand la T_g est franchie.

La Figure 5.12 présente les T_g estimées pour les parois pecto-cellulosiques de pomme terre qui ont été comparées aux T_g mesurées par Georget et al. (2002). Les valeurs estimées dans cette étude sont en accord avec l'ensemble des résultats de (Georget et al., 2002).

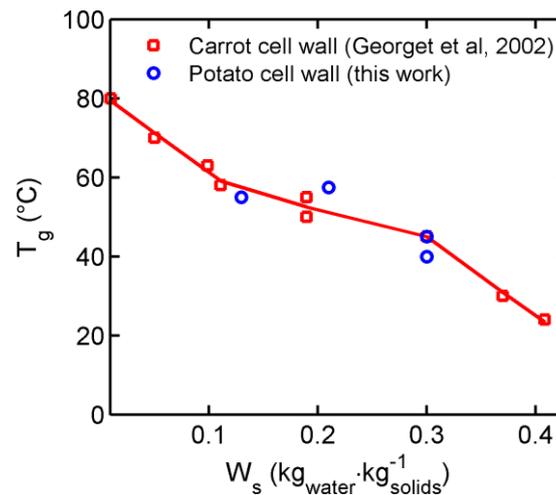


Figure 5.12 : Evolution de la T_g des parois pecto-cellulosiques de pommes de terre (estimées dans ce travail, cercles bleus) et de carottes (carrés rouges, (Georget et al., 2002)).

5.2.2.3. Visualisation des gradients mécaniques consécutifs à un transfert d'eau capillaire

Une structure cellulaire a été soumise à gradient de teneur en eau par ajout d'eau et imagée à température ambiante pendant quinze minutes. La Figure 5.13 présente l'évolution de la bande pecto-cellulosique et de la bande d'absorption de l'eau à différents points de l'échantillon durant le transfert d'eau capillaire. L'augmentation de la teneur en eau dans les régions de l'échantillon proche de la source d'eau renforce la bande d'absorption de la bande pecto-cellulosique de la même manière qu'une augmentation de température au-dessus de la T_g . Dans le domaine hygroscopique, quand le transfert d'eau se passe principalement par la phase gaz, une légère augmentation de la bande d'absorption est observée (Figure 5.13a) mais aucun gradient n'est mis en évidence durant cette période. Dans le domaine saturé, quand les parois cellulaires commencent à gonfler, une augmentation locale du signal est détectée et révèle la présence de propriétés mécaniques différentes.

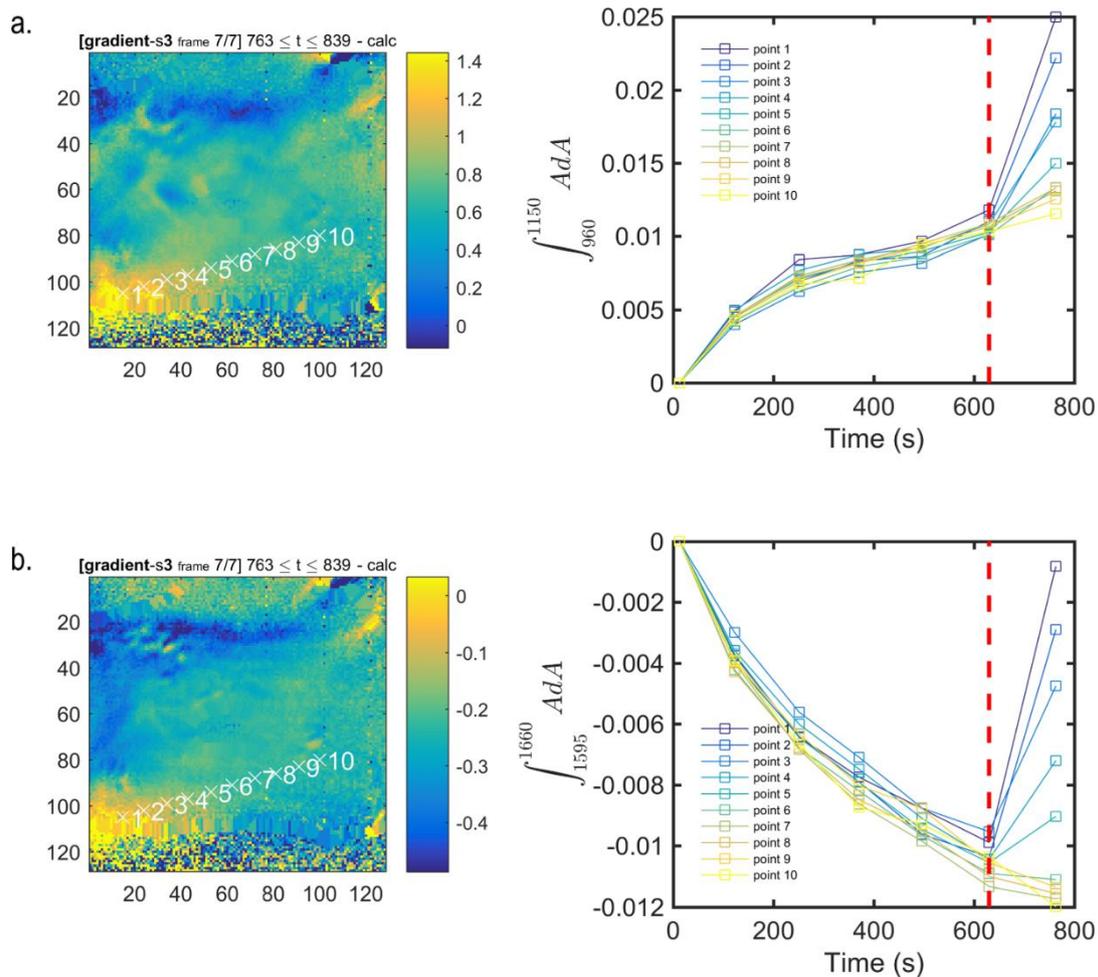


Figure 5.13 : Evolution de l'absorption de la bande pecto-cellulosique (a) et de la bande d'absorption de l'eau (b) pendant un transfert d'eau capillaire. La ligne rouge hachurée indique le temps pour laquelle le transfert d'eau atteint l'échantillon

Principaux acquis de l'imagerie mécanique des parois cellulaires des pommes de terre frites

Les problèmes de rupture mécanique à l'échelle microscopique (8-3 μm) dans les produits frits et les conditions thermodynamiques proches de celles de la friture sont imagés en deçà de la limite de diffraction de l'infrarouge moyen i) soit à l'aide d'une source synchrotron et d'un prisme ZnSe (sans contrainte de température), ii) soit à l'aide d'une source thermique interne et d'un prisme de germanium (température inférieure à 80°C). Il s'agit de travaux lourds ayant fait l'objet de deux campagnes d'essais sur le Synchrotron Soleil (proposals # 20130321 et # 20160264).

La première campagne de mesures réalisée avant ces travaux à l'aide d'un prisme hémisphérique a permis de valider le principe de la détection locale des propriétés mécaniques en spectroscopie 2D avec balayage en température et/ou humidité relative. Les travaux de la deuxième campagne (ce travail) avec une surface plane (hémisphère inversé) ont confirmé i) que la dilatation de matière est bien détectée par la qualité du contact avec le prisme et ii) que la réponse spectrale est spécifique des constituants dans la zone d'observation. La méthode 4D (spectroscopie \times température \times position horizontale \times position verticale) permet de détecter et d'imager une température critique de tous les constituants assimilables à la température de transition vitreuse.

Ces travaux méthodologiques contribuent à un effort important du laboratoire sur plusieurs années pour accéder aux conditions d'évolution des produits en présence de transferts couplés de chaleur et de matière et de comportement mécaniques composites (ex. les températures des transitions vitreuses de la cellulose, des pectines et de l'amidon ne sont pas similaires). En dehors du cadre strict de ces travaux, les résultats obtenus ont permis d'identifier les conditions qui permettraient par exemple de réaliser une croûte lors d'une cuisson au four microondes. Le temps imparti n'a pas permis prolonger l'utilisation de la méthode en relation avec l'imprégnation en cours de friture (voir partie § 5.4.2).

5.3. Étude de l'oxydation dans les écoulements anisothermes dans le bain de friture

5.3.1. Liminaire

Il est bien établi que la dissolution de l'oxygène à la surface de l'huile crée une polarisation de la friteuse : les produits d'oxydation primaires sont plus concentrés où ils sont produits (à la surface), alors que les produits d'oxydation secondaires sont plus distribués dans la masse. L'existence de points chauds et d'une zone froide complexifie la description. Les possibilités de spéciations des produits d'oxydation dans la friteuse (hydroperoxydes, composés carbonylés et alcools) doivent être analysées en relation avec les différents temps caractéristiques associés à la conception et à la conduite de la friteuse (temps de chauffe, retards à l'échauffement et temps de séjours dans les différentes régions).

La compréhension du transport des hydroperoxydes dans le bain est indispensable pour dégager un modèle prédictif de l'oxydation dans des conditions hétérogènes de chauffe et d'oxygénation. Les hydroperoxydes stockent en effet sous forme organique l'oxygène qui a été dissous dans à la surface du bain d'huile. Leur décomposition loin de cette même surface crée des radicaux centrés sur l'oxygène, qui propageront l'auto-oxydation des triacylglycérols et participeront à leur régénération (voir § 2.4.1.2 et Figure 2.23). Par ce que leur décomposition est très endothermique, la concentration des hydroperoxydes varie très significativement au cours du cycle de production : ils s'accumulent aux températures intermédiaires et sont consommés à haute température (voir § 2.4.3.2). En termes technologiques, ils sont ainsi accumulés lors des périodes de refroidissement et de stockage de l'huile, ce qui accélère la reprise des réactions d'oxydation à chaque démarrage d'un nouveau cycle de production. Sans maîtrise de leur production, décomposition et accumulation, on peut penser que les composés volatils, les polymères et les produits de dégradation sont surproduits au cours des cycles de friture batch.

- **Typologie des résultats**

La dynamique d'oxydation de l'huile a été abordée dans sa complexité, en prenant en compte à la fois les réactions instationnaires très rapides et les propriétés de l'écoulement turbulent et anisotherme. Cette partie examine, plus particulièrement, les possibilités de création de gradients de concentration verticaux en hydroperoxydes du fait de l'écoulement lui-même (e.g. volumes morts) et du couplage attendu entre la décomposition des hydroperoxydes et les gradients de température. Trois grands types de résultats sont donc rapportés :

- ✓ une caractérisation des écoulements anisotherme dans le bain de friture depuis la phase de montée en température jusqu'à l'état stationnaire, à la fois par des mesures thermiques (thermométrie et infrarouges) (voir § 5.3.2) et par simulation directe de la convection naturelle dans la même friteuse (voir § 5.3.3) ;
- ✓ la paramétrisation d'un modèle cinétique de décomposition des hydroperoxydes : ordre de la réaction, constante cinétique et activation par la température (voir § 5.3.4) ;
- ✓ des reconstructions locales résolues dans le temps de la dispersion des hydroperoxydes dans le cadre d'une représentation lagrangienne de l'écoulement anisotherme (voir § 5.3.5 et § 5.3.6).

Il est important de noter que la présentation des résultats proposée suppose que les réactions d'oxydation des triacylglycérols ne modifient pas l'écoulement convectif de l'huile dans le bain. Cette approximation est raisonnable aux températures de friture (140-180°C) parce que la viscosité cinématique de l'huile y est très faible, typiquement inférieure à $6.3 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. À température ambiante, la viscosité est au contraire neuf fois plus élevée. Les effets de scission et de polymérisation sur la distribution de la longueur des triacylglycérols sont susceptibles de modifier les caractéristiques de l'écoulement au lors des étapes de montées en température et de refroidissement. Ces effets ne sont pas considérés.

- **Une complexité dictée par l'ordre de décomposition des hydroperoxydes**

La complexité de la méthode lagrangienne à mettre en œuvre pour décrire le couplage entre écoulements et réactions dépend directement de l'ordre de la décomposition des hydroperoxydes. Une décomposition monomoléculaire permet une mise en œuvre simple, alors qu'une décomposition bimoléculaire impose de considérer les interactions entre deux fonctions de densité représentatives de la probabilité de présence des hydroperoxydes dans deux particules de fluides distinctes (par exemple dans une approche de type Smoluchowski, c'est-à-dire en ne considérant que le déplacement relatif des deux particules). Parce que la question de l'ordre de la décomposition des hydroperoxydes est une question ouverte à la fois dans la littérature et au sein de l'équipe d'accueil, une détermination directe de cet ordre a été préférée.

5.3.2. Caractérisation thermique des écoulements

5.3.2.1. Comportement moyen au cours du temps de chauffage

Le cycle de friture comprend une étape de chauffe et une étape plus longue de maintien en température. L'étape de friture proprement dite est ici négligée car elle est bien plus courte que les deux autres étapes. La friteuse batch modèle « Semi-Pro » (4L, SEB, France) a été prise comme dispositif représentatif. Elle comprend un thermoplongeur immergé qui aménage une zone froide au fond de la friteuse. Il s'agit d'un effet technologique souhaité qui a pour objet de limiter le brunissement des particules solides accumulées au fond du bain et ainsi réduire en retour la coloration du bain. Lors de l'étape de mise en chauffe, les deux compartiments évoluent différemment. Les évolutions des températures dans les deux compartiments sont présentées sur la Figure 5.14 pour une même température initiale et trois températures de consigne (140°C, 160°C et 180°C). Les effets ont été maximisés en remplissant la friteuse avec 5.5 L d'huile de tournesol et en utilisant une puissance de chauffe de 2kW. Les températures présentées correspondent aux positions -0.9 et 7.5 cm de part et d'autre de la résistance (le fond et la surface sont respectivement aux positions -1.9 et 15.1 cm par rapport à la résistance). Une perturbation de type arrêt de chauffe a été introduite lors de l'étape de maintien en température pour identifier le retard en régime stationnaire (température constante dans les deux compartiments). Les températures présentées correspondent à la moyenne de cinq températures dans les plans indiqués. À 160°C, le retard moyen de la chauffe en régime stationnaire est de dix minutes. Il a été évalué à partir de la fonction d'intercorrélation entre les températures moyennes des deux compartiments, comme présenté dans l'encart de la Figure 5.14b.

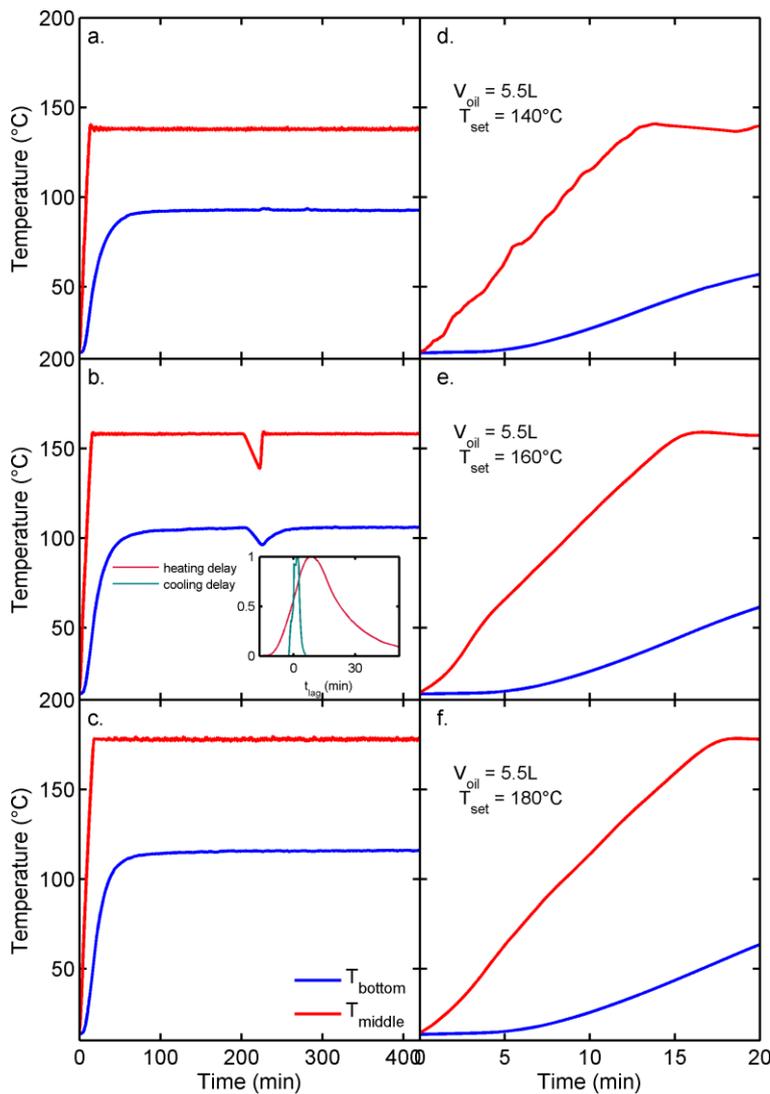


Figure 5.14 : Cinétiques de températures dans les régions au-dessus ou sous les résistances chauffantes (respectivement identifiées T_{middle} et T_{bottom}) dans une friteuse Semi-pro de 5.5L pendant 400 minutes de chauffe pour des températures de consignes de 140°C (a), 160°C (c) et 180°C (e) et 20 minutes de chauffe pour des températures de consignes de 140°C (b), 160°C (d) et 180°C (f).

Le régime stationnaire obtenu a ceci de remarquable qu'il présente deux régions avec des températures constantes mais différentes. L'écart est en apparence lui-même stationnaire (voir Figure 5.15). Les résultats montrent que la région supérieure atteint les températures de consignes en 14 minutes (140°C), 16 minutes (160°C) et 18 minutes (180°C) (voir Figure 5.14d-f). La zone sous la résistance n'atteint jamais la température de consigne après 400 minutes de chauffe. Les constantes de temps très différentes pour atteindre l'état stationnaire dans ces régions traduisent les deux mécanismes de transferts de chaleur propres à chaque région : i) par convection dans la partie supérieure associée à des constantes de temps courtes (entre 8 et 10 minutes) et ii) par conduction dans la zone inférieure associée à des constantes de temps plus longues (environ 20 minutes). Ces observations sont caractéristiques des fluides à nombre de Prandtl élevé comme les huiles végétales (environ 50 à 160°C (Rodenbush et al., 1999)).

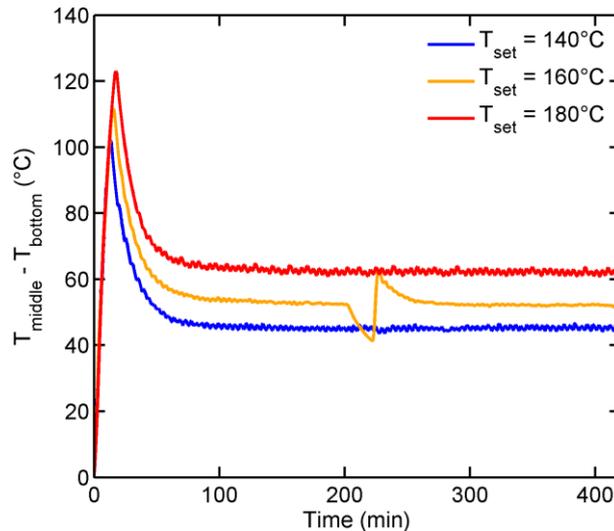


Figure 5.15 Écart entre la température de la zone au-dessus de la résistance électrique et la température de la zone sous la résistance électrique au cours du temps (la perturbation visible vers 230 minutes pour le cas 160°C correspond à la perturbation décrite dans la Figure 5.19)

L'augmentation de T_{bottom} est inférieure à $4^\circ\text{C}/\text{heure}$ pour une consigne à 180°C . Cet échauffement est trop lent pour être interprété comme un retard à l'échauffement. En première approximation, la région supérieure au-dessus de la résistance est chauffée par convection libre et la région inférieure, au-dessous de la résistance, serait chauffée par la seule conduction thermique.

L'hypothèse de conduction seule conduit toutefois à une contradiction. L'échauffement y serait supérieur à $30^\circ\text{C}/\text{heure}$ avec pour diffusivité thermique de l'ordre de $10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Cette vitesse d'échauffement est très supérieure à celle observée (Figure 5.14). Il faut donc aussi envisager une accumulation lente d'huile plus froide sous la résistance. Elle proviendrait du film d'huile descendant refroidi le long des parois verticales.

- **Analyse de la turbulence**

L'écoulement de l'huile dans le bain est instable, particulièrement lors des périodes de chauffe. En première approximation, il s'agit d'un écoulement induit par convection naturelle dans une cavité chauffée dans sa partie basse (voir l'analogie avec un cycle de Carnot dans le § 5.1.1). Les interactions entre les flux ascendants (panaches) au-dessus de la résistance et les flux descendants le long de la paroi génèrent des oscillations plus ou moins aléatoires dans l'écoulement général. Les structures macroscopiques de l'écoulement et leurs fluctuations sont aisément révélées par la structuration spatiale du champ de température à la surface du bain et par les variations importantes de l'indice de réfraction de l'huile chauffée au contact du thermoplongeur.

- **Structures turbulentes horizontales à la surface du bain**

Les structures thermiques typiques à la surface du bain d'huile sont présentées sur la Figure 5.16 lors des 540 secondes de chauffe.

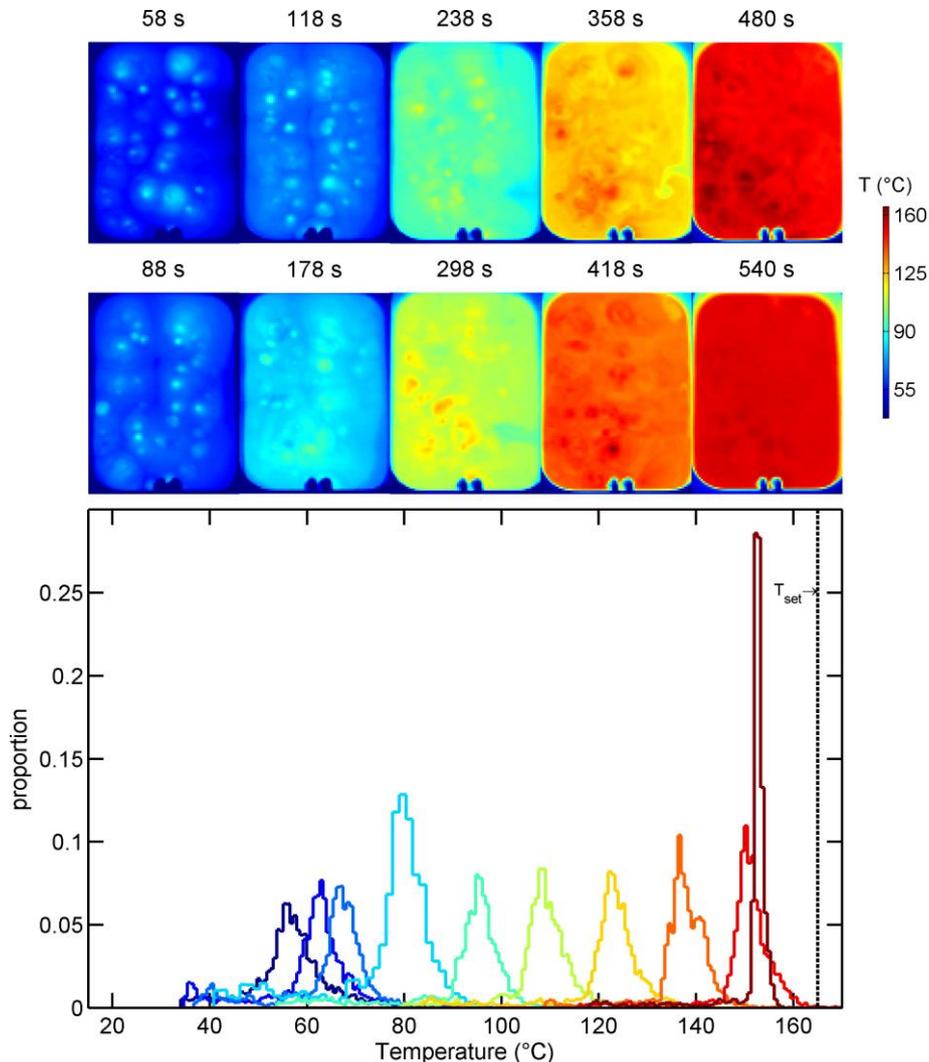


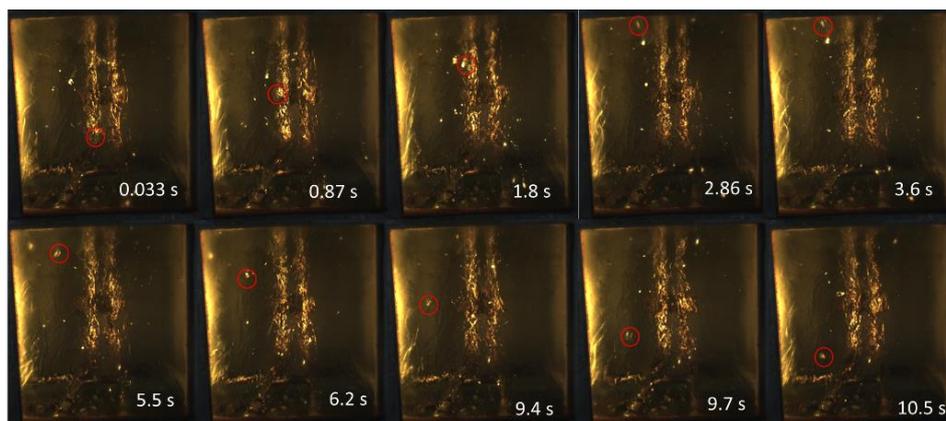
Figure 5.16 : Structures thermiques classiques à la surface du bain d'huile et distribution des températures de surfaces au cours de la chauffe

Les structures tourbillonnaires, une dizaine identifiable en début de chauffe, ont en surface des dimensions comprises entre 0.4 et 6.5 cm.

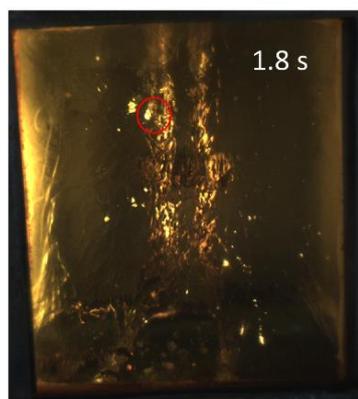
- **Structures turbulentes verticales**

La structuration verticale de l'écoulement après dix minutes est présentée à partir d'observations réalisées avec un bain d'huile muni de hublots. La structure turbulente est interprétée qualitativement sur la Figure 5.17.

a. Oil flow imaging at steady state



b. Detailed frame



c. Oil flow interpretation

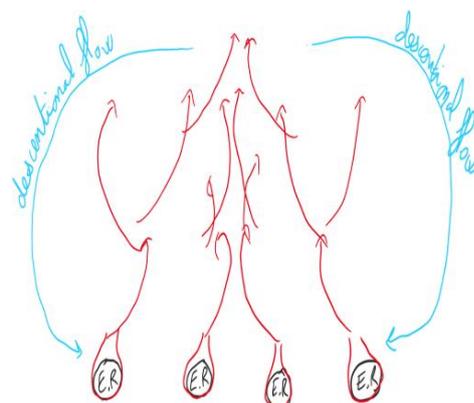


Figure 5.17 : Observation (a,b) et interprétation (c) de l'écoulement dans la friteuse à résistance immergée. Le cercle rouge indique la position d'une même particule au cours du temps

- **Turbulences thermiques**

Il est important de noter que la taille et les fluctuations des structures turbulentes sont très dépendantes de l'écart à la température de consigne et donc de différences de température entre les zones chaudes froides comme présentées sur la Figure 5.14. La turbulence tout comme ses conséquences tourbillonnaires tendent à se dissiper quand le régime stationnaire est atteint. Ces différences sont cohérentes avec une réduction de la vitesse de l'écoulement proportionnellement à la racine carrée de l'écart de température entre la surface du bain et la température de peau du thermoplongeur. La Figure 5.18 analyse la dissipation des fluctuations thermiques au centre du bain lors de l'étape de chauffe.

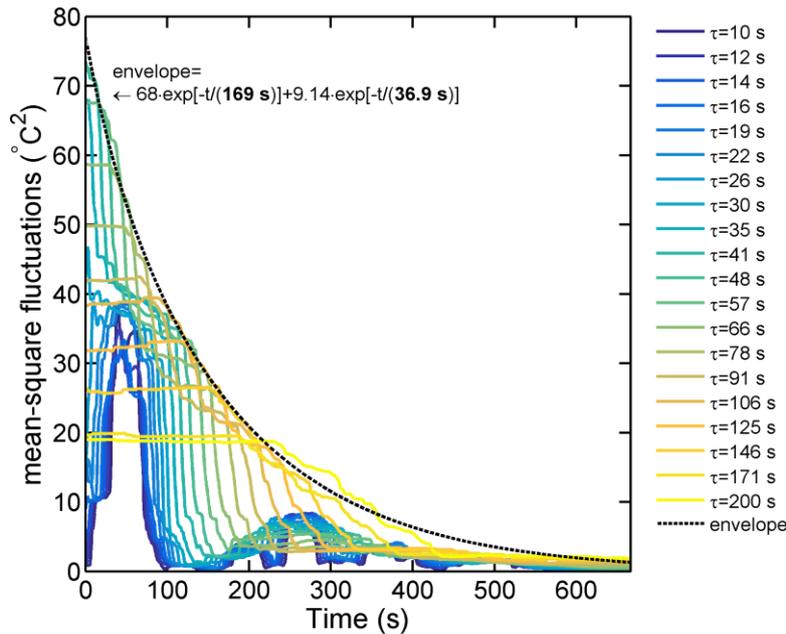


Figure 5.18 : Dissipation de la fluctuation thermique au centre du bain lors de l'étape de chauffe

Les fluctuations thermiques décroissent exponentiellement suivant deux constantes de temps de 36.9 s et 169 s. La première constante de temps est associée au temps d'homogénéisation dans la partie supérieure du bain ; interactions entre les flux ascendants et descendants. La seconde constante de temps est associée au temps caractéristique pour obtenir des interactions entre deux panaches issus de deux spires adjacentes. Quand le régime stationnaire est atteint, les fluctuations sont négligeables. On notera que c'est l'intensité du transfert thermique qui contrôle le niveau de la turbulence et non la réduction de la viscosité cinématique de l'huile. En d'autres termes, les forces de volume à l'aplomb de la résistance sont plus intenses au début de la chauffe qu'à la fin, et dominent les efforts visqueux.

5.3.2.2. Analyse des inhomogénéités spatiales

La convection naturelle se développe en présence de gradients de température macroscopiques. Elles perdurent lors de l'état stationnaire : les parois sont la source froide et le thermoplongeur (en chauffe continue ou intermittente) est la source chaude. Il en résulte une dispersion spatiale des températures relativement stables entre la période de chauffe et de maintien de température de l'ordre de 20 °C (écart entre les 2.5^{ième} et 97^{ième} percentiles) au début de la chauffe dans la partie supérieure du bain et de l'ordre de 10°C lors du régime stationnaire (voir Figure 5.16).

5.3.2.3. Échelles de temps de l'écoulement anisotherme

Les échelles de temps de l'écoulement anisotherme pour une friteuse à fond plat et zone froide sont résumées dans le Tableau 5.2. Les analyses précédentes montrent que la période de chauffe est

minoritaire au regard d'un cycle complet de friture domestique ou de restauration collective. On notera, pour s'en convaincre, que le temps de refroidissement (supérieur à six heures) est bien plus lent que le temps de chauffe alors qu'il s'accompagne de la même variation de température. Un régime quasi stationnaire s'établit en l'absence de produit au bout de 540 secondes dans la partie supérieure du bain. Il est peu turbulent comparativement au régime de chauffe, les fluctuations de température sont de faible amplitude et associées à des longues constantes contrôlées par l'algorithme du cycle de chauffe lui-même. La partie inférieure du bain, sous la résistance, est significativement en retard pour atteindre un régime stationnaire, il faut environ une centaine de minutes pour atteindre une température stable. Cette température est par ailleurs bien inférieure à la température de consigne. La faible turbulence permet aux hétérogénéités spatiales de s'établir et de se maintenir dans le bain.

Tableau 5.2 : Temps caractéristiques de mise en régime et de refroidissement de la friteuse de référence à zone froide

Characteristics time	Top region above heating element	Bottom region under heating element	Interpretation
Heating time	540 s	~ 100 min	Effect of available electric power and oil volume
Cooling time	~6 h	~ 6 h	Effect of oil volume
Heating lag-time	-	~ 90 min	Coupled effect : design and oil bath properties
Cooling lag-time	-	n.d.	Oil bath properties

n.d. not determined

Résumé du comportement moyen du bain d'huile au cours du temps de chauffage

Dans un cycle de friture discontinu, l'étape de mise en température est courte : une dizaine de minutes. Dans une friteuse avec thermoplongeur, la description est plus complexe. Les durées de mise en régime varient suivant que l'on considère le compartiment supérieur, où sera réalisé la friture, ou le compartiment inférieur sous la résistance. En pleine puissance (loin de la température de consigne), la convection naturelle est très efficace et homogénéise rapidement la température du compartiment supérieur. Dans les conditions étudiées, la constante de temps de chauffe (premier moment de la distribution de température) du compartiment supérieur est de 420 s avec une constante de temps de dissipation (second moment de la distribution de température) de l'ordre de 200 s. Après l'obtention de la température de consigne, la zone « froide » sous la résistance continue à s'échauffer avec un retard d'environ 80 minutes par rapport à la cinétique de la zone chaude. En régime établi, un écart de 50°C subsiste quand la température de consigne de 160°C est atteinte pour la partie supérieure.

Les friteuses batch sont rarement utilisées quand l'écoulement est complètement établi dans la cuve. Le ou les cycles de friture sont initiés dès que la température de consigne est atteinte pour la partie supérieure. Une température plus froide sous la résistance est généralement souhaitée pour prévenir le risque d'explosion associé à l'accumulation d'eau liquide perdue par le produit (voir Vitrac et al. (2003)) et limiter la carbonisation (réactions des Maillard) des débris et particules issus du produit. L'écart de température entre les deux régions s'accompagne donc d'échanges de chaleur et de matière. Dans la suite de l'étude, il a été choisi d'étudier l'écoulement au-delà du régime établi pour la partie supérieure mais en présence d'un déséquilibre thermique significatif de part et d'autre de la résistance. Cette condition mime la pratique industrielle et domestique tout en maximisant les effets des transferts de matière et des gradients de température sur les cinétiques chimiques.

5.3.3. Structure détaillée de l'écoulement anisotherme

Les mesures thermiques précédentes ne permettent de décrire qu'une partie des propriétés de l'écoulement. Les champs de vitesse et de température correspondants à la friteuse précédente ont été obtenus par simulation lors d'une étude complémentaire réalisée dans le cadre du projet Fry'in. Les performances de différents designs lors de la mise en chauffe ont été, en effet, évaluées par simulation 3D instationnaire de l'écoulement anisotherme. Aucune condition de symétrie n'a été imposée, ce qui a permis de reproduire la présence d'une zone plus chaude sur la partie descendante du thermoplongeur et d'une zone plus froide à son extrémité (voir Figure 5.14). Les durées simulées ont été choisies de manière à reproduire les durées de mise en régime permanent mesurées expérimentalement (ici 540 s). Dans le cadre de ce mémoire, les données simulées ont été analysées pour quantifier :

Le temps de séjour de l'huile près de la surface où les hydroperoxydes sont produits.

La vitesse d'enfouissement des hydroperoxydes par subduction.

- Les temps de séjour de l'huile au contact de l'élément chauffant et dans la région froide, et plus généralement la distribution des temps d'homogénéisation dans les différentes structures convectives.

5.3.3.1. Validation de la mise en régime permanent lors d'une simulation 3D anisotherme

La stratégie de simulation retenue mime le début du cycle de production de la friteuse étudiée expérimentalement (§ 5.3.2) : même capacité, même puissance électrique, même géométrie de cuve et des différents éléments immergés dans la friteuse. Les conditions limites ont été choisies de manière à mimer les pertes thermiques mesurées expérimentalement dans cette étude. Comme dans le dispositif expérimental, la puissance de chauffe est apportée par une action « tout ou rien » qui maximise la vitesse de chauffe. Les simulations sont tridimensionnelles et couvrent la mise en place du régime permanent, jusqu'à son établissement au bout de 542 secondes. Les champs complets de température et de vitesse ont été stockés toutes les minutes. Parce que l'on s'intéresse dans cette étude à l'étape de maintien en température, les cinétiques de chauffe simulées et mesurées dans l'axe de la friteuse sont comparées sur la Figure 5.19. Il s'agit en particulier d'identifier si les cinétiques de mise en place du gradient de température vertical sont comparables. La température de consigne est définie à 3.5 cm sous la surface. Les champs (vitesse et température) calculés, lors de la première obtention de la température de consigne sont utilisés dans les parties suivantes pour reconstruire l'écoulement en régime permanent. Il est important de noter que le « vrai » régime permanent correspond à une oscillation de la température mesurée (± 5 °C) autour de la température de consigne. On notera également que la fréquence de sauvegarde des champs de vitesse et de température en cours de simulation ne permet pas l'étude des

fluctuations et donc de la turbulence dans le bain (cette information n'était pas recherchée pour décrire l'état stationnaire). Une validation indépendante est offerte sur la Figure 5.16 en analysant l'hétérogénéité spatiale de la température de surface de l'huile à la consigne. Cette figure peut être directement comparée à la Figure 5.20.

Les cinétiques de température mesurées et simulées au centre des régions chaude et froide sont comparées sur la Figure 5.19.

- **Bulk**

La simulation reproduit une cinétique d'échauffement quasiment linéaire en temps dans l'axe de la friteuse sans retard significatif. La zone froide présente un retard de 3 min comparable à celui mesuré expérimentalement. Dans la zone « chaude » au-dessus de la résistance, le gradient de température est faible et n'est significatif qu'au voisinage de l'interface huile-air. Entre la résistance et 5 mm sous la surface, la température fluctue mais est globalement homogène à l'échelle de 3 à 5 s. Il n'y a ainsi pas de position préférentielle pour définir la température de consigne.

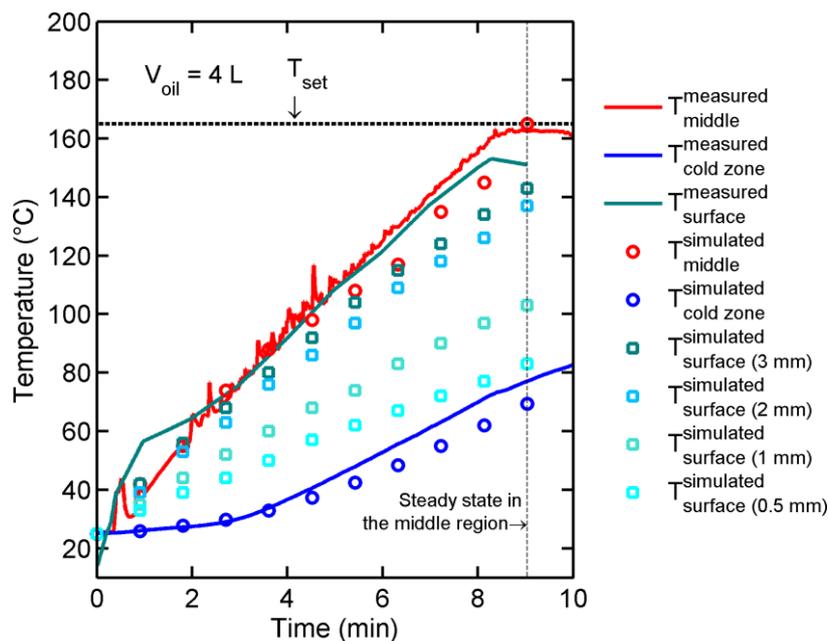


Figure 5.19 : Cinétiques de chauffe simulées et mesurées dans l'axe central de la friteuse et de la surface du bain.

- **Gradient de température à l'interface huile-air**

La température au centre de la région chaude (3.5 cm sous la surface) est correctement prédite. Immédiatement sous la surface, un gradient vertical de température $25^{\circ}\text{C}\cdot\text{cm}^{-1}$ est prédit en fin de chauffe. Il est généré par un coefficient de transfert de chaleur convectif apparent de $300\text{ W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$. Ce coefficient traduit indirectement la perte de chaleur par convection et par radiation. La température de

l'extrême surface, où se passe la dissolution de l'oxygène, est évaluée à la fin de l'étape de chauffe à 80°C.

Le champ de température créé par les structures convectives en surface est reproduit sur la Figure 5.20, il peut être comparé au moins qualitativement aux images thermiques de la Figure 5.16.

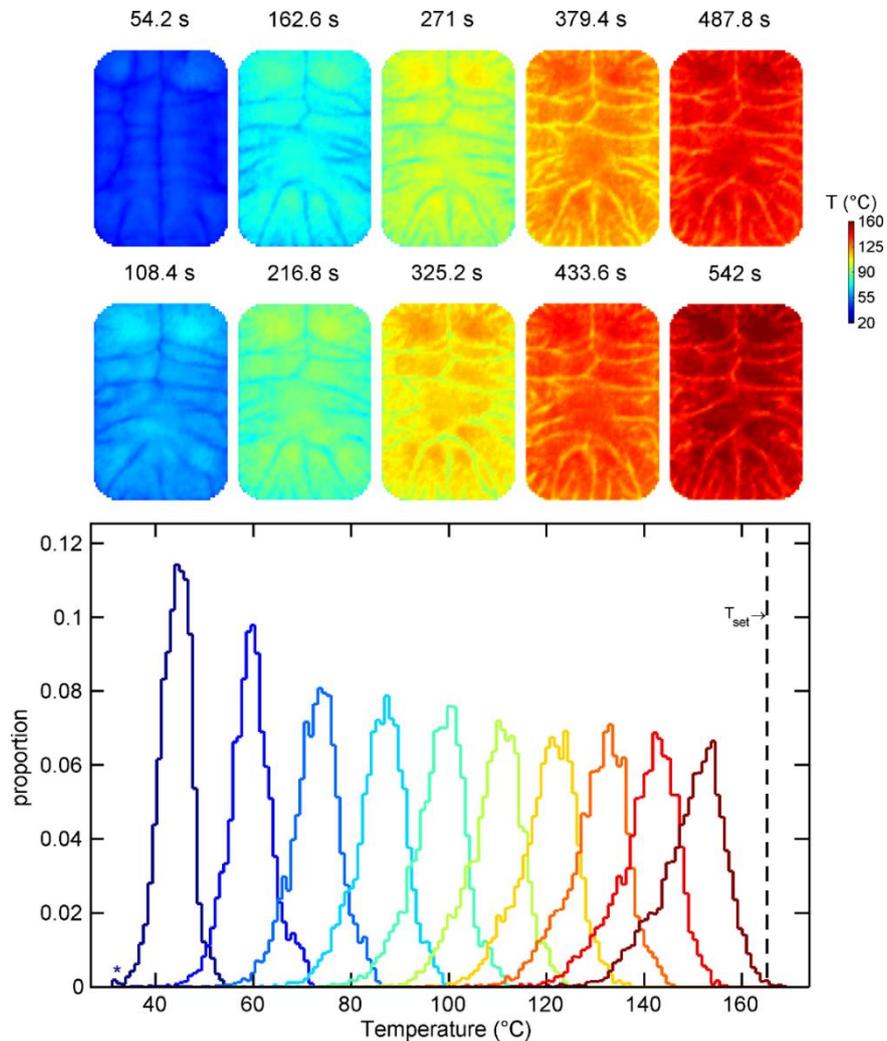


Figure 5.20 : Structure thermique moyenne (entre la surface et 3 mm de profondeur) et distribution de température associée en cours de chauffe.

Les caméras thermiques mesurant l'émission radiative dans le proche infrarouge mesurent la température dans les poudres et les solides sur des épaisseurs de 2 à 3 mm (Lammertyn et al., 2000; Padalkar and Pleshko, 2015; Huang et al., 2016). Les champs de température présentés ont été moyennés sur des épaisseurs similaires en supposant une atténuation de plus de 99% 3 mm sous la surface. Les simulations mettent en évidence une dizaine de structures convectives de plus de trois centimètres de diamètre.

- **Zone froide au-dessous du thermoplongeur**

La simulation donne des résultats corrects pour les cinétiques de température au centre géométrique de la zone froide. Les cinétiques expérimentales de la Figure 5.14 montrent que le régime permanent de la zone « froide » est obtenu pour des durées beaucoup plus longues (~100 minutes), qui n'ont pas été atteintes avec les simulations instationnaires tridimensionnelles présentées. Il a été montré que la perte de chaleur par les parois par conduction, convection et radiation est le principal facteur qui contrôle la cinétique d'échauffement de la zone froide. Le coefficient de transfert convectif équivalent de $300 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ surestime légèrement les pertes thermiques par rapport à l'expérience.

5.3.3.2. Structure interne de l'écoulement anisotherme en régime établi

Les courbes iso-température, le champ de vitesse et le temps de séjour de la friteuse de référence après 542 s de chauffe sont regroupées dans une même représentation sur la Figure 5.21 pour les trois plans principaux de la friteuse. Les stratifications des écoulements et du champ de température sont données dans la Figure 5.23 et la Figure 5.24. Il est important de noter que l'écoulement ne présente pas de symétrie (plan ou axe) et que la convection naturelle se développe à l'échelle de la totalité du bain d'huile.

- **Vue générale des distributions spatiales et temps de séjour**

Les temps de séjour ont été calculés sur une grille régulière de volume élémentaire V_r , centré sur la position (x_r, y_r, z_r) à partir des débits massiques (écoulement compressible) :

$$t_r(x_r, y_r, z_r) = \frac{\int_{V_r} \rho(x, y, z) \cdot dx dy dz}{\sum_{i=1..6} \int_{\partial\Omega_i} \rho(x, y, z) \mathbf{U}(x, y, z) \cdot \mathbf{n}_{\partial\Omega_i} \cdot H[\mathbf{U}(x, y, z) \cdot \mathbf{n}_{\partial\Omega_i}] d\Omega} \quad (5.2)$$

où $\mathbf{U}(x, y, z)$ est le champ vectoriel de vitesse au vecteur position (x, y, z) , $\rho(x, y, z)$ est la densité de l'huile à même position (calculée en fonction de la température locale). $\{\partial\Omega_i\}_{i=1..6}$ sont les faces de la cellule, $\mathbf{n}_{\partial\Omega_i}$ leurs normales et $H(u)$ la fonction d'Heaviside (égale à 1 quand $u \geq 0$ et égale à 0 sinon).

Les temps de séjour sont exprimés à la fois en temps (Figure 5.21) et en taux de destruction équivalent $k_D(T(x, y, z))t_r(x, y, z)$ des hydroperoxydes dans de l'huile de tournesol, dont les taux de décomposition unimoléculaires seront détaillés dans la partie 5.3.5. La résolution spatiale de la grille

pour le calcul des temps de séjour est de 1.7 mm^{-1} . Les temps de séjours et les taux de destruction sont présentés pour les trois plans principaux P_1 (plan XZ, $Y=0$), P_2 (plan YZ, $X=0$) et P_3 (plan ZX, $Z=0$).

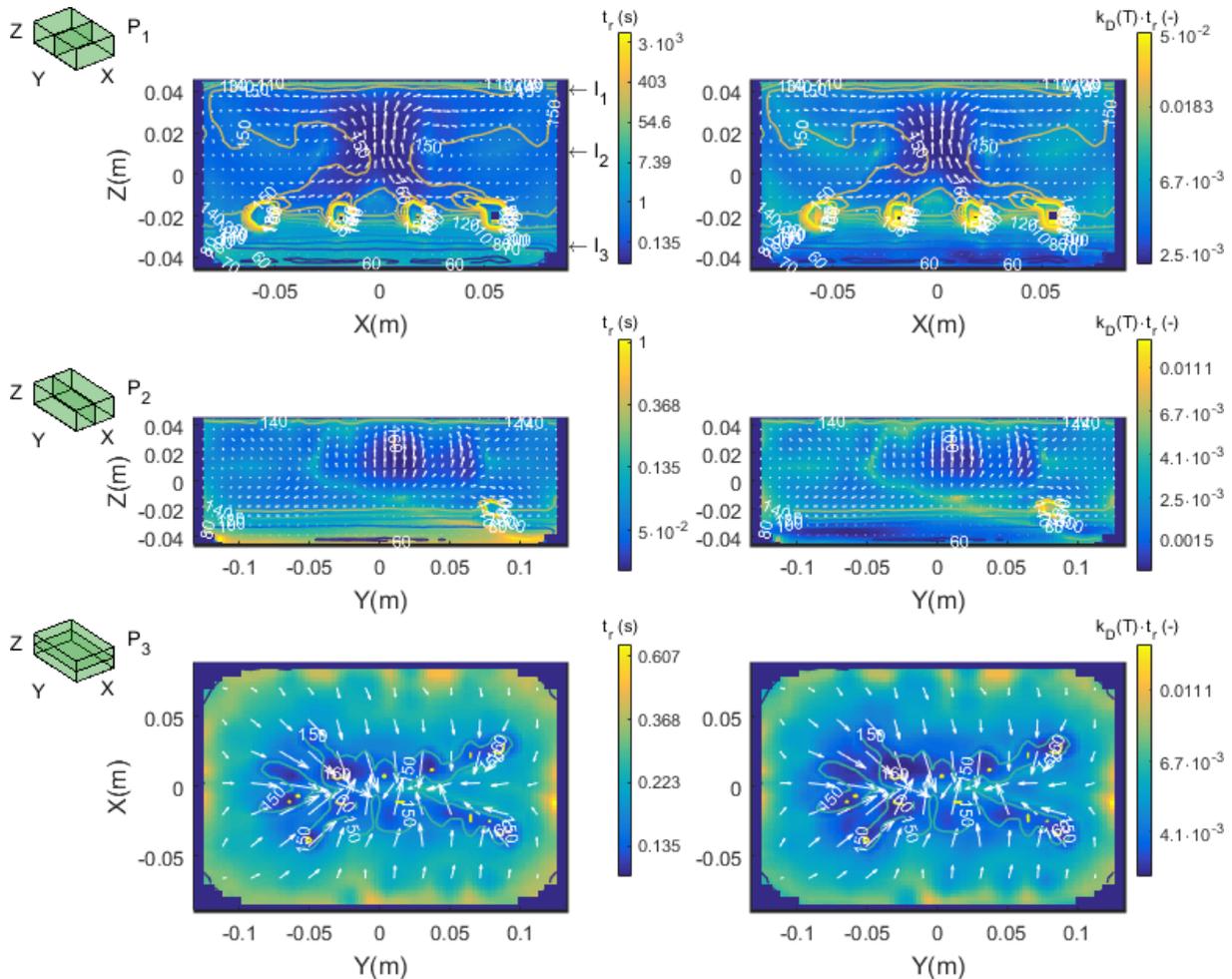


Figure 5.21 : Temps de séjour, taux de décomposition des hydroperoxydes (huile de tournesol), iso-contours de température et champ de vitesse selon les trois plans principaux (P_1 , P_2 et P_3) du bain de friture de la friteuse de référence.

Les notations l_1 , l_2 et l_3 indiquent des hauteurs spécifiques pour lesquelles les vitesses et températures sont décrites sur la Figure 5.22.

- **Stratification verticale dans le plan P_1 ($Y=0$)**

Selon le plan XZ, pour $Y=0$, une stratification des températures, des temps de séjours est observée le long de l'axe Z (hauteur de la friteuse). En effet, une zone froide (température comprise entre 60 et 120 °C) et relativement stagnante est observée au fond de la cuve, sous le thermoplongeur (entre -45.7 et -25.7 mm). La Figure 5.22 présente les profils de température et de vitesse dans le long de trois droites du plan P_1 pour trois hauteurs différentes ($z(l_1) = 44 \text{ mm}$, $z(l_2) = 10 \text{ mm}$ et $z(l_3) = -35 \text{ mm}$, notation reprise dans la Figure 5.21). Ainsi, dans la zone froide, pour $z = -35 \text{ mm}$, (Figure 5.22c), une vitesse $\langle w \rangle$ faible fluctuant entre $-0.5 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ (descente) et $0.4 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ (ascension) est prédite. Du fait des basses

températures et malgré de longs temps de séjour, cette zone est associée de faibles taux de destructions des hydroperoxydes (environ 10^{-3}).

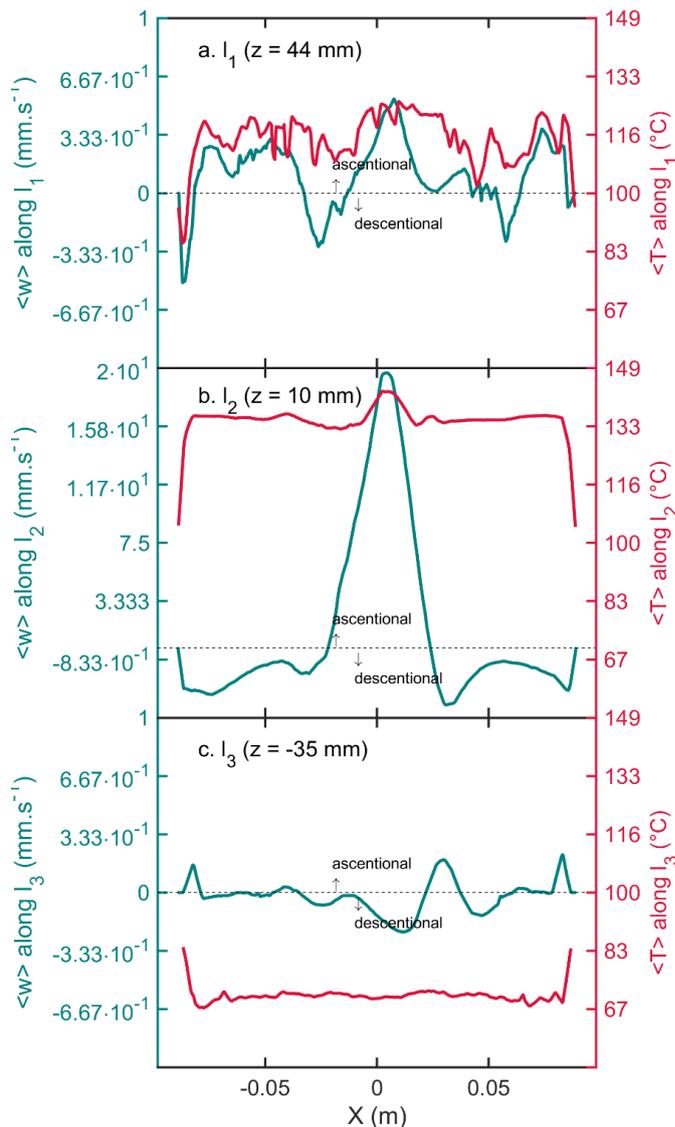


Figure 5.22 : Distribution de la vitesse ascensionnelle et de la température dans le plan vertical ($Y=0$) pour différents z : $z = 44$ mm (a), $z = 10$ mm (b) et $z = -35$ mm (c).

La région au contact du thermoplongeur se trouve à des températures comprises entre 140°C et 180°C (les plus élevées dans le bain d'huile). Elle est associée à des taux de décomposition des hydroperoxydes important compris entre 10^{-2} et 10^{-1} . La région au-dessus du thermoplongeur comprend une « cheminée » par laquelle l'huile chauffée (entre 140 et 160°C) par le thermoplongeur s'élève vers la surface. La vitesse de $2\text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ (vitesse maximale dans la friteuse) est atteinte dans cette région. Du fait de ces hautes vitesses, donc de temps de séjour faibles, les taux de décomposition d'hydroperoxydes dans cette cheminée ascendante sont faibles (10^{-3}). De part et d'autre de cette cheminée deux larges régions de descentes de l'huile (Figure 5.22b) à une vitesse initiale de $2.5\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$. La vitesse de descente diminue ensuite à mesure que l'huile est finalement aspirée vers la cheminée (selon l'axe X). En

conséquence, l'épaisseur de la couche limite augmente au cours de la descente le long de la paroi (voir Figure 5.23) La descente se fait à haute température, environ 140°C, sauf proche de la paroi où la température peut chuter à 110°C. Les taux de destructions des hydroperoxydes sont compris dans ces régions entre 10^{-3} et 10^{-2} .

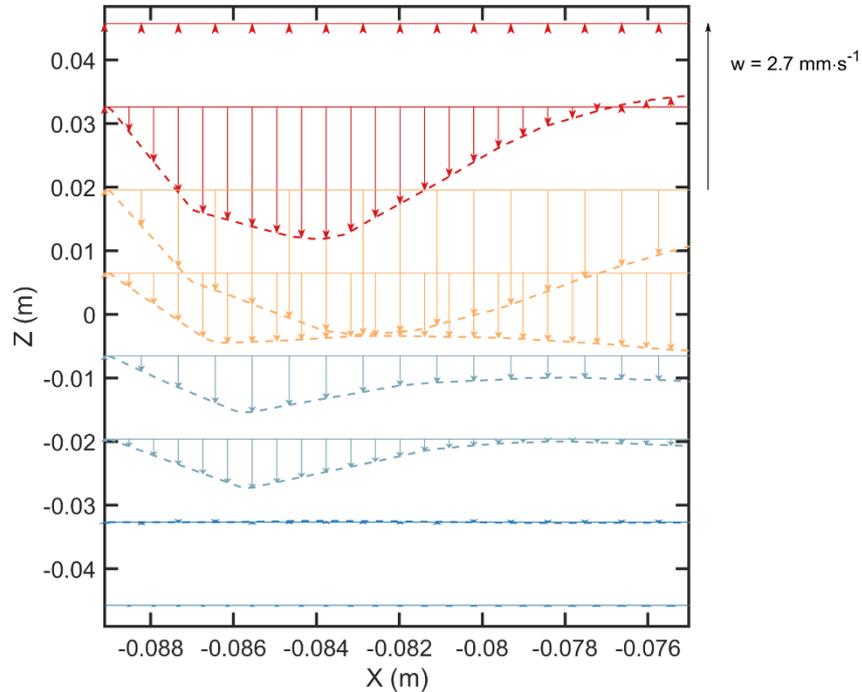


Figure 5.23 : Profil du champ de vitesse (composante w) à la paroi de la friteuse (x = -0.089) pour différents z.

La Figure 5.24 et la Figure 5.25 résument les grandes structures de vitesse et de température selon les axes Z et X respectivement.

Selon Z, la région sous la résistance est une zone associée à des déplacements peu rapides (région presque stagnante) et à des températures froides inférieures à 100°C. La région du bain au-dessus des thermoplongeurs est la région d'ascension de l'huile chaude (150°C) tandis que deux comportements peuvent être distingués en surface : une région d'enfouissement de l'huile encore chaude et une zone presque stagnante d'huile froide à l'extrême surface du bain (Figure 5.24).

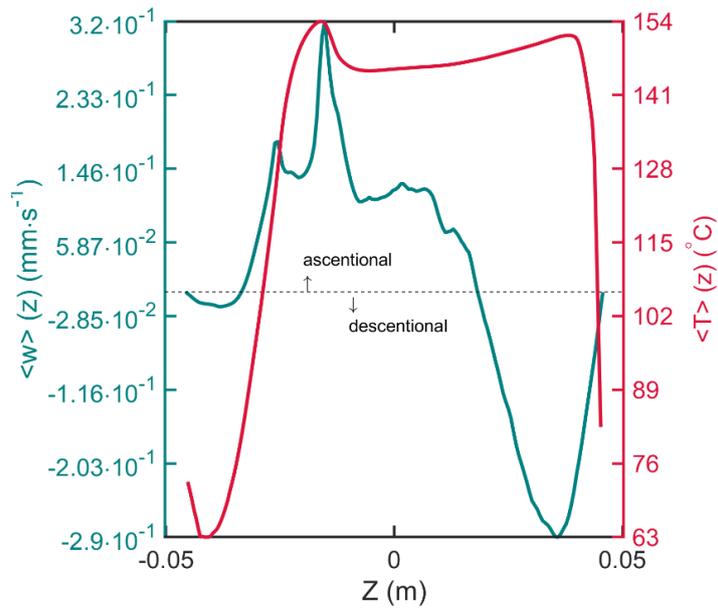


Figure 5.24 : Profil vertical de la vitesse ascensionnelle moyenne et de la température moyenne.

Selon X, le centre du bain est la zone de montée de l'huile chaude par deux panaches. L'huile redescend par les bords du bain. La descente se fait lentement au plus près de la paroi où l'huile est refroidie. En s'éloignant de la paroi, la vitesse de descente et la température augmentent.

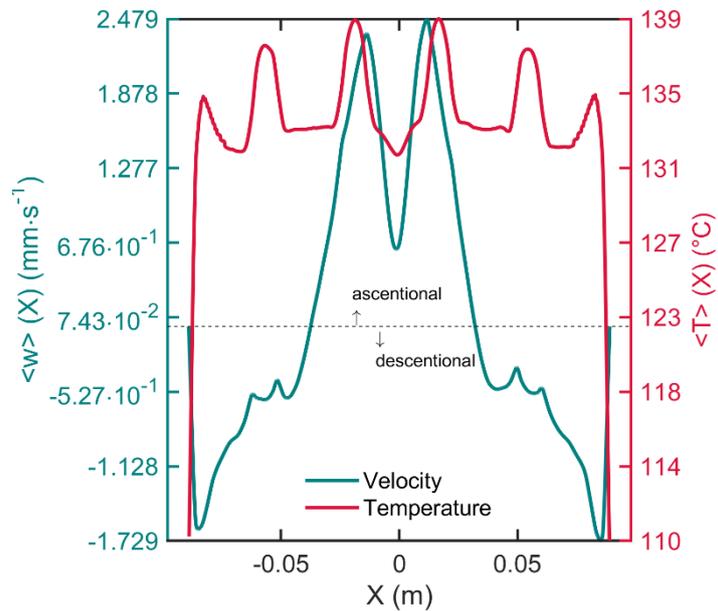


Figure 5.25 : Profil horizontal de la vitesse ascensionnelle moyenne et de la température moyenne

- **Plan P₂ (X=0)**

Dans le plan P₂, une circulation selon Y est observée entre les différents rouleaux de convections présentés. Depuis le centre de la friteuse où les vitesses ascensionnelles sont les plus élevées, l'huile peut être également redirigée vers l'avant ou l'arrière de la friteuse.

- **Plan P₃ (Z=0)**

Dans le plan P₃, on observe les temps de séjour les plus longs (10 secondes) près des parois, confirmant les vues précédentes qui montraient une descente à faible vitesse. La partie centrale du plan est la zone d'ascension de l'huile chaude (température supérieure à 150°C) aux vitesses les plus élevées (temps de séjour de moins de 0.1 s dans la coupe considérée). Le champ de vitesse représenté montre l'aspiration de l'huile descendant le long des parois vers la cheminée centrale, ceci explique la diminution de la vitesse de descente observée sur la Figure 5.23.

5.3.3.3. Structure interne de l'écoulement pour d'autres designs de cuve

Les résultats présentés précédemment correspondent à une géométrie de cuve et de thermoplongeur bien particulier. À titre de comparaison, la structure de l'écoulement pour une friteuse à fond arrondi est présentée sur la Figure 5.26. La répartition différente des éléments chauffants couplée à la réduction de la section droite dans la direction Z est responsable d'une réduction significative du temps de séjour au fond de la cuve. La forme arrondie préforme la cellule convective qui se développe sur la quasi-totalité de la hauteur du bain. Il n'y a quasiment plus de volume mort. On notera par ailleurs que la montée de l'huile le long des parois est responsable d'un contre-courant très favorable dans la partie centrale du bain. Ces résultats démontrent, si c'était nécessaire, que la distribution des écoulements et des temps de séjour ne peut être transposée d'un dispositif à un autre.

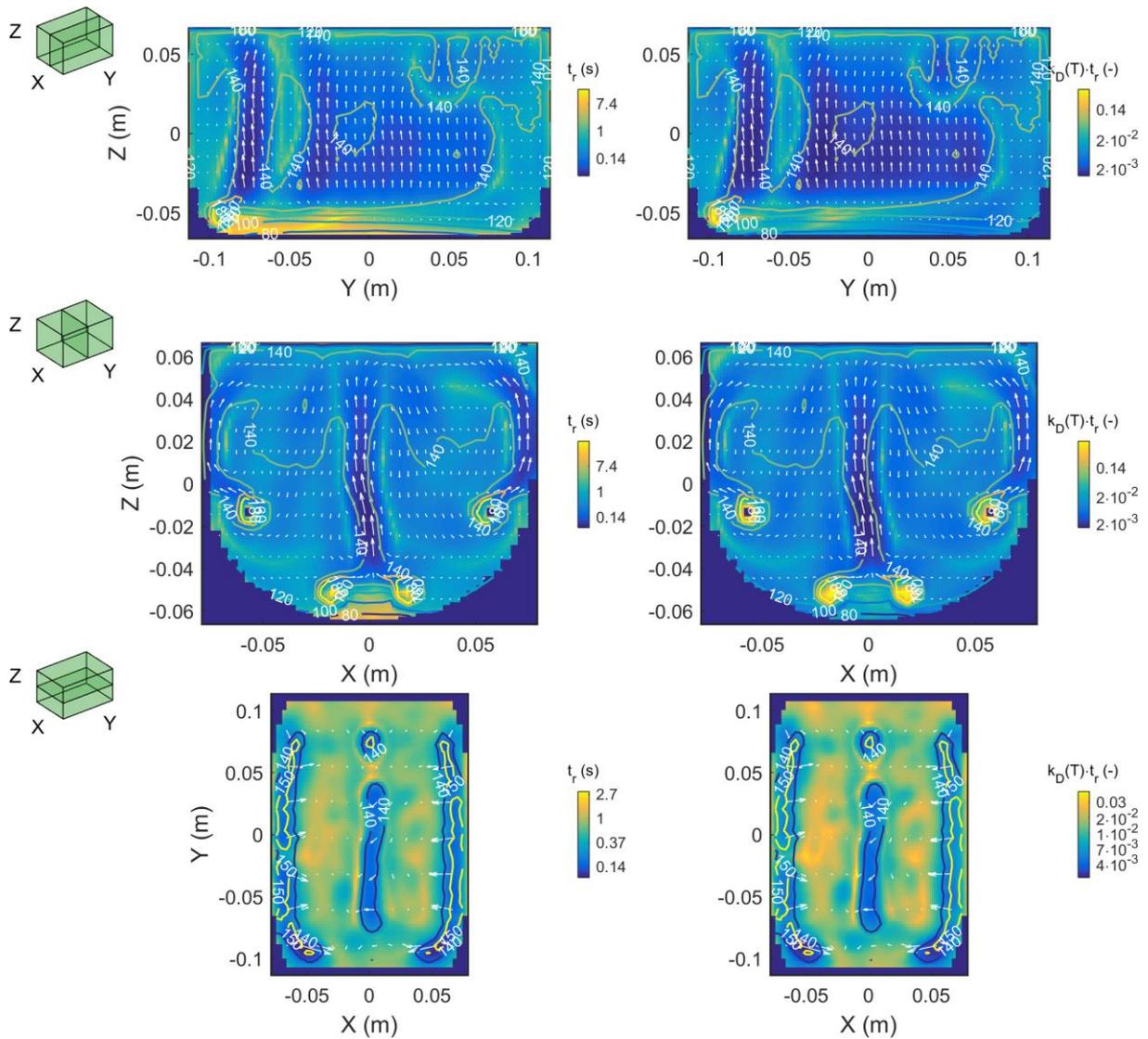


Figure 5.26 : Temps de séjour, taux de décomposition des hydroperoxydes iso-contours de température et champ de vitesse selon différents plans du bain de friture de la friteuse à fond circulaire.

5.3.3.4. Temps de séjours caractéristiques

Les simulations des champs de vitesse et de températures sont hors équilibre pendant la période de chauffe, la puissance fournie étant bien supérieure aux pertes thermiques par radiations et convections aux interfaces entre l'air et la friteuse. Le champ de température et le champ de vitesse se stabilisent ensuite vers un état stationnaire au bout de neuf minutes mais uniquement dans la partie supérieure du bain, au-dessus du thermoplongeur. Le Tableau 5.3 résume les temps caractéristiques des écoulements à l'état stationnaire pour les deux designs de friteuse (friteuse de référence et friteuse à géométrie alternative). Le temps de résidence dans chaque compartiment a été déterminé en sommant l'ensemble des temps de résidence locaux de chaque compartiment.

Tableau 5.3 : Temps caractéristiques de l'écoulement à l'état stationnaire pour la friteuse de référence à fond plat et zone froide et pour la friteuse à fond arrondi sans zone froide

Characteristic time or velocity	Reference deep-fryer (with cold region)	Alternative deep-fryer (no cold region)
Ascentional velocity (cm·s ⁻¹)	Between 0 and 2.5	Between 0 and 3
Descentional velocity (cm·s ⁻¹)	Between 0 and 0.1	Between 0 and 0.6
Hot zone residence time (s)	~ 11·10 ³	n.d.
Cold zone residence time (s)	~ 5.6·10 ³	n.d.

n.d. not determined

Bilan sur la structure détaillée de l'écoulement anisotherme

Les champs de température et de vitesse de l'huile dans le bain de friture ont été simulés pendant la première dizaine de minutes de la mise en chauffe dans une friteuse réelle. La simulation détaillée a permis de mettre en évidence la mode de développement de la convection naturelle dans une cavité pour un liquide à nombre de Prandtl élevé comme l'huile. Les volutes thermiques sont développées à l'aplomb des résistances et fusionnent au cours de la chauffe à mi-parcours vers la surface. Les vitesses d'écoulement augmentent au fur et à mesure que la viscosité cinématique de l'huile décroît au cours de la chauffe. Pour une puissance électrique appliquée constante, elles sont maximales quand la température de consigne est atteinte. C'est cette condition qui a été choisie pour caractériser les temps de séjours et le champ de température qui résultent de l'écoulement global. Il a été vérifié que les structures convectives étaient suffisamment stables au cours du temps pour ne considérer que les hétérogénéités spatiales du champ de vitesse et de température, sans considérer les fluctuations temporelles qui sont rapidement dissipées (voir Figure 5.18). Les résultats simulés sont considérés en régime quasi établi pour la partie supérieure, même s'ils ne reproduisent pas les oscillations que provoqueraient l'action d'une régulation tout ou rien ou proportionnelle-dérivée.

L'analyse détaillée des temps de séjour calculés en régime stationnaire met en évidence une stratification de la température avec des écoulements spécifiques dans chacune des régions.

- À la surface du bain, un écoulement horizontal centrifuge se propage dans une couche fine plus froide que l'huile en profondeur. L'épaisseur de cette région est contrôlée par le flux de chaleur conducto-convectif-radiant échangé avec l'atmosphère extérieure.
- Une région chaude au-dessus de la résistance participe à la recirculation verticale de l'huile (temps caractéristique de 3 s). La vitesse ascensionnelle est élevée au centre de la cuve avec, par analogie avec le terme géologique, des régions de subduction qui dominent le long des parois (temps de descente de l'ordre d'une dizaine de secondes). Le temps de séjour dans cette région est de l'ordre de 3 heures. Du fait de la conservation du débit, les temps de séjour sont plus longs loin du centre et des régions alimentées par les volutes ascensionnelles.
- La résistance électrique crée l'équivalent d'une thermocline, où la température varie rapidement avec les conditions de chauffe. Au-dessus de la résistance, les gradients de température sont forts et dirigés vers le haut ou le bas suivant la direction globale de l'écoulement. Un écoulement rotationnel subsiste autour de l'élément chauffant avec un effet de sillage permettant d'entraîner vers le haut l'huile sous la résistance. En retour, un faible écoulement s'établit le long des parois. La région sous la résistance est globalement stagnante et 80°C plus froide que la partie supérieure (<100°C pour la durée simulée). Le gradient de température y est très faible. Le temps de séjour dans cette région est de l'ordre de 90 minutes.

5.3.4. Paramétrisation d'un modèle cinétique de décomposition des hydroperoxydes

L'huile est un mélange de triacylglycérols. Dans le cas des huiles de tournesol, les hydroperoxydes peuvent être produits à partir de l'abstraction d'un quelconque proton en position α d'une double liaison.

La construction et l'utilisation d'un modèle cinétique sont compliquées par la difficulté de mesure de la composition et de l'évolution des isomères d'hydroperoxydes (exemples : hydroperoxydes d'acide linoléique en position 9 ou 13) pour une histoire thermique arbitraire. Dans ce travail, le problème a été simplifié en s'appuyant sur des données cinétiques de décomposition obtenues dans la littérature pour des hydroperoxydes d'acides gras purs. De manière rigoureuse, les hydroperoxydes issus de l'acide linoléique sont eux-mêmes un mélange de conformères issus de différents sites allyliques avec des réactivités différentes. La possibilité de présence de dihydroperoxydes complexifie encore plus la description précédente.

5.3.4.1. Ordre et constantes de décomposition des hydroperoxydes issus d'acides gras purs

On se propose de tester si un ordre de décomposition entier (premier ou second ordre) peut décrire de manière robuste la décomposition d'hydroperoxydes issus d'acides gras purs à différentes températures. Pour cette étude, douze cinétiques de décomposition d'hydroperoxydes issus de l'acide oléique et quatre cinétiques issues de l'acide linoléique ont été utilisées. Les hydroperoxydes ont été décomposés en anoxie stricte entre 40°C et 170°C. Les cinétiques brutes sont présentées sur la Figure 5.27 avec les linéarisations adaptées aux cinétiques d'ordre un (log de la concentration vs temps) et d'ordre deux (inverse de la concentration vs temps) pour les temps courts et les temps longs. Les éventuelles déviations à un ordre entier sont analysées indépendamment sur la Figure 5.28 en prenant chaque point de la cinétique comme un état initial possible. Il est important de remarquer ces mesures issues de la littérature ne couvrent pas des taux de décomposition très avancés supérieurs à 90%. Elles ne permettent pas d'identifier la décomposition de sous-populations d'isomères des hydroperoxydes de l'acide linoléique plus stables qui se dégraderaient différemment aux temps longs.

- **Cinétiques brutes**

Les concentrations initiales en hydroperoxydes varient de 0.025 à 0.6 mol·kg⁻¹, soient des valeurs comparables à celles rapportées par Patsioura et al. (2017) dans un réacteur à bulles à 140°C, avec des valeurs comprises entre 10⁻³ et 0.2 mol·kg⁻¹. Les cinétiques expérimentales sont relativement précises pour décrire une réduction d'une décade de la concentration en hydroperoxydes. Les échelles de temps pour obtenir une réduction décimale varient de cinq jours environ pour le linoléate de méthyle à 60°C à 30 min pour l'acide linoléique à 170°C. Toutes les cinétiques se linéarisent avec les hypothèses d'un ordre un ou deux. Seules les cinétiques de décomposition très avancée du linoléate de méthyle à 60°C (données de Hopia et al. (1996)) et de l'acide linoléique à 170°C (données de Nishiike et al. (2000)) tranchent plutôt en faveur d'une meilleure extrapolation avec un ordre un. Les vitesses de décomposition (à l'ordre un et à l'ordre deux) sont significativement supérieures (2.7 fois supérieures à 100°C) pour les hydroperoxydes issus de l'acide linoléique comparativement à l'acide oléique.

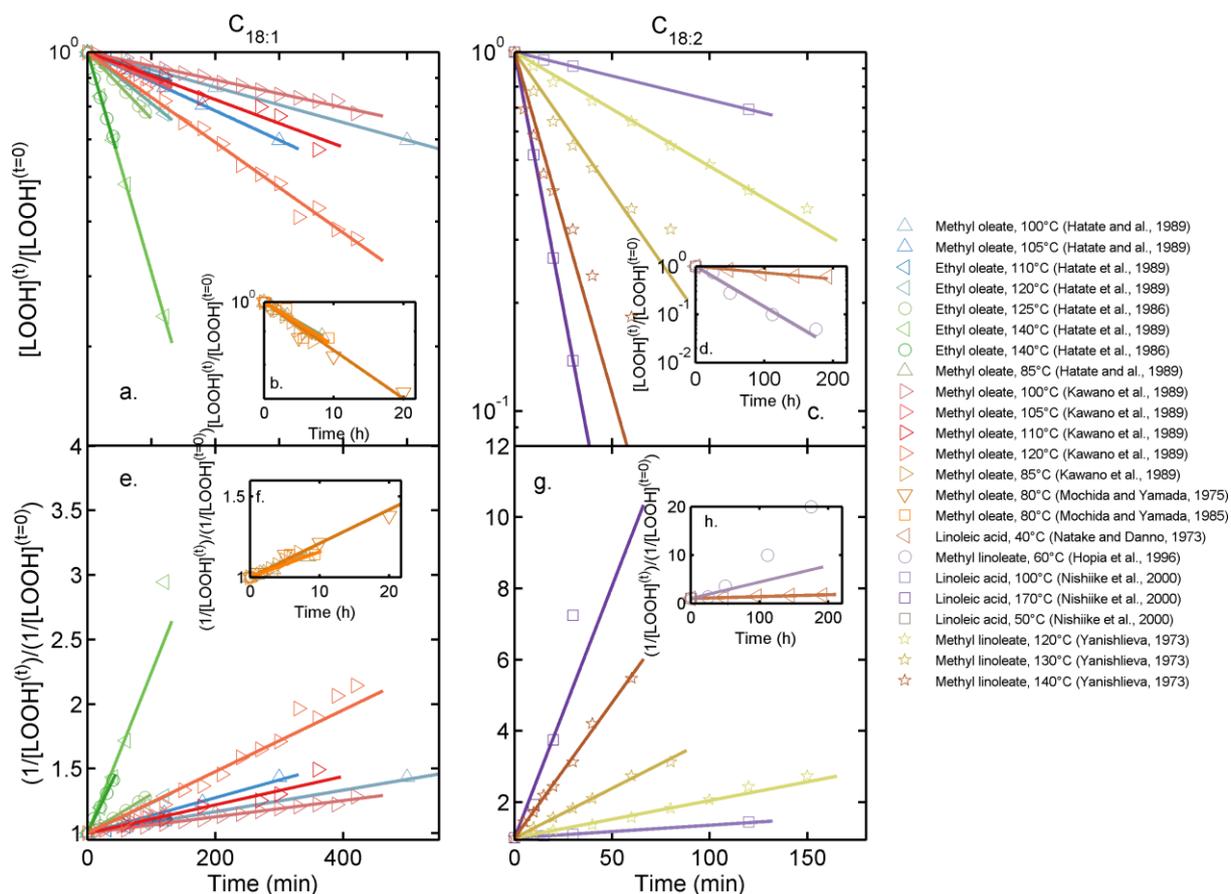


Figure 5.27 : Linéarisation des cinétiques de décompositions des LOOH selon un ordre 1 (a-d) et un ordre 2 (e-h).

Les cinétiques de décompositions sur des temps courts (<500 minutes) et des temps longs (>400 minutes) sont représentées sur les subplots a,c et b,d respectivement.

- Effet de la concentration

Les constantes de réaction à l'ordre un et deux correspondants respectivement aux cinétiques de décompositions des hydroperoxydes en fonction de la concentration sont tracées sur la Figure 5.28. Ces représentations permettent de mieux discriminer l'ordre de la décomposition des hydroperoxydes. L'hypothèse d'une décomposition monomoléculaire (ordre un) est la mieux vérifiée car elle seule donne un résultat indépendant de la concentration en hydroperoxydes. Le modèle de décomposition correspondant s'écrit :

$$\frac{d[LOOH]_i}{dt} = -k_i(T)[LOOH]_i \text{ avec } i = 1, 2 \quad (5.3)$$

où $[LOOH]_1$ et $[LOOH]_2$ sont respectivement les concentrations en hydroperoxydes d'acides gras mono-insaturés et bi-insaturés. Dans le cas de l'acide linoléique ($i = 2$), les hydroperoxydes ne sont pas séparés en fonction de l'origine des sites allyliques qui ont donné leur naissance.

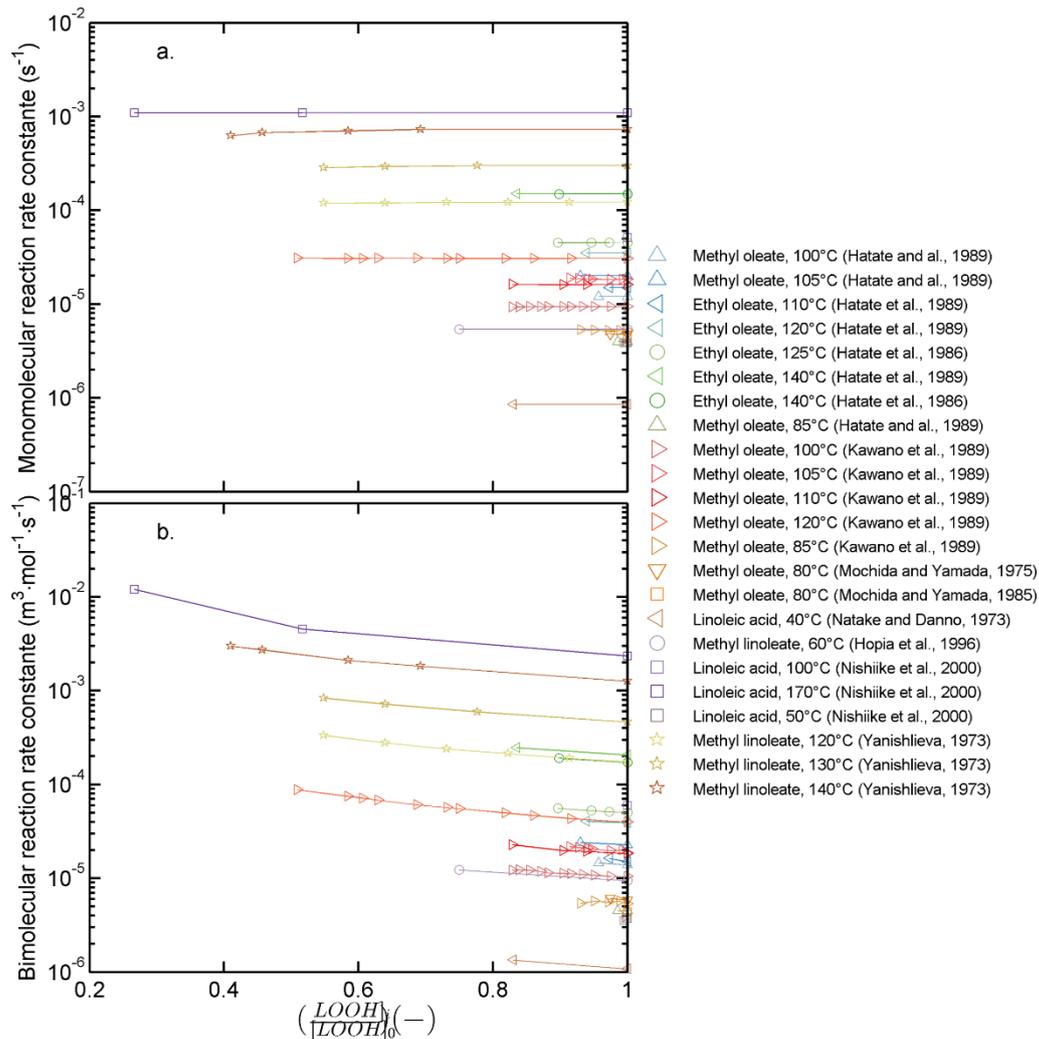


Figure 5.28 : Effets de la concentration initiale sur les constantes de réactions en cas de mécanisme mono (a) et bimoléculaire (b).

- Effet de la température

Le diagramme d'Arrhenius des constantes correspondantes est donné sur la Figure 5.29 et correspond à l'équation suivante :

$$k_i(T) = k_i^0 \exp\left(\frac{-Ea_i}{RT}\right) \text{ avec } i = 1 \text{ (acide oléique), } 2 \text{ (acide linoléique)} \quad (5.4)$$

avec k_i^0 le facteur pré-exponentiel, Ea_i l'énergie d'activation, R la constante des gaz parfaits.

Il démontre que les deux constantes de réactions sont associées à des énergies d'activation Ea_1 et Ea_2 respectivement de $67 \pm 7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $57 \pm 6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (voir Tableau 5.4).

Tableau 5.4 : Facteur pré-exponentiel et énergie d'activation

Fatty acids	C _{18:1}	C _{18:2}
Pre-exponential factor k_i^0 (s ⁻¹)	82.5·10 ³ ±762	75·10 ³ ±638
Activation energy E_{a_i} (kJ·mol ⁻¹)	68±7	62±6

Les constantes de réactions convergent à haute température, pour une température théorique de 230°C supérieure au point de fumée de ces acides gras. L'origine de ces différences est peu documentée dans la littérature. Il est clairement établi que l'abstraction des protons des sites di-allyliques est favorisée (énergies de liaison de 209 kJ·mol⁻¹ contre 313 kJ·mol⁻¹ pour un proton mono-allylique) mais la différence des énergies de rupture homolytiques de la liaison LO-OH entre isomères est ouverte à hypothèses.

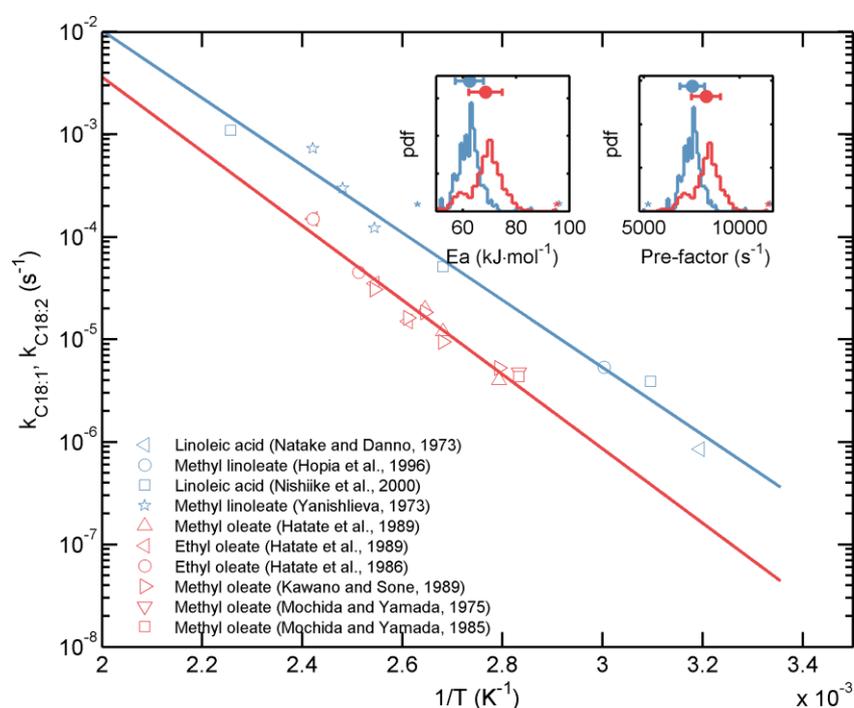


Figure 5.29 : Constantes de réaction pour la décomposition des hydroperoxydes issus d'acides gras mono-insaturés (k_1) et acides gras bi-insaturés (k_2).

Les constantes apparentes pour les huiles (Sunflower oil et High oleic sunflower oil) sont également indiquées.

- **Interprétation des effets possibles d'interactions entre fonctions hydroperoxydes**

Malgré la mise en jeu d'actes monomoléculaires (i.e. sans molécule partenaire), Yilgor et al. (2000) suggèrent un effet possible du réseau coopératif des liaisons hydrogènes inter ou intramoléculaires (uniquement pour les dihydroperoxydes) sans affecter l'ordre du mécanisme global. Les liaisons H intermoléculaires ne sont probables qu'à basse température (typiquement en dessous de 100°C). Les liaisons H intramoléculaires peuvent subsister à plus haute température du fait de leur

proximité topologique mais finissent par être très improbables au-dessus de 160°C quand les énergies cinétiques sont très importantes (Coleman et al., 1986; Dougherty, 1998). Cette interprétation expliquerait la plus grande similarité dans les vitesses de décomposition entre acides gras issus de l'acide oléique à haute température (Dulog and Sanner, 1966). Elle impose toutefois un corolaire qui laisse plus de questions que réponses : les dihydroperoxydes seraient majoritairement produits à partir de l'acide linoléique. La plus grande oxydabilité de cet acide pourrait justifier cette conclusion, mais elle ne justifierait pas la décomposition rapide des hydroperoxydes issus de cet acide obtenu à partir d'un site mono-allylique.

5.3.4.2. Modèle cinétique pour la décomposition des hydroperoxydes produits en cours de friture

- **Modèle cinétique global**

La décomposition des hydroperoxydes produits dans l'huile de friture a été étudiée pour deux huiles (SO et HOSO) dans un réacteur à bulles permettant de faire buller à pression atmosphérique de l'air (avec une pression partielle en oxygène de 21 kPa) ou de l'azote pur. La décomposition en hydroperoxydes a été suivie après un échelon négatif d'oxygénation (air→azote) à l'aide de la méthodologie ATR-FTIR détaillée dans le chapitre 5.2.1. La méthode ne permet pas de séparer les hydroperoxydes en fonction de leur nature (dihydroperoxyde, conjugués ou non, etc.) Les résultats sont donc interprétés comme la décomposition cumulée des hydroperoxydes issus des acides gras mono-insaturés ($[LOOH]_1$) et bi-insaturés ($[LOOH]_2$) :

$$[LOOH]_{total} = [LOOH]_1 + [LOOH]_2 \quad (5.5)$$

Sous l'hypothèse d'une décomposition monomoléculaire et indépendante de chacun de ces acides gras, le modèle correspondant s'écrit :

$$\frac{d}{dt} \begin{bmatrix} [LOOH]_1^t \\ [LOOH]_2^t \end{bmatrix} = - \begin{bmatrix} k_1(T) & 0 \\ 0 & k_2(T) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} [LOOH]_1^t \\ [LOOH]_2^t \end{bmatrix} \quad (5.6)$$

avec une composition à l'instant initial ($t = 0$) choisi pour la période d'anoxie :

$$\begin{bmatrix} [LOOH]_1^{t=0} \\ [LOOH]_2^{t=0} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1-x \\ x \end{bmatrix} [LOOH]_{total}^{t=0} \quad (5.7)$$

Les Eqs (5.6)-(5.7) donnent la solution générale vectorielle suivante :

$$\begin{aligned}
\begin{bmatrix} [LOOH]_1^t \\ [LOOH]_2^t \end{bmatrix} &= \exp\left(-\begin{bmatrix} k_1(T) & 0 \\ 0 & k_2(T) \end{bmatrix} t\right) \begin{bmatrix} 1-x \\ x \end{bmatrix} [LOOH]_{total}^{t=0} \\
&= \begin{bmatrix} (1-x)\exp(-k_1(T)t) \\ x\exp(-k_2(T)t) \end{bmatrix} [LOOH]_{total}^{t=0}
\end{aligned} \tag{5.8}$$

- **Détermination de x et comparaison avec les cinétiques expérimentales**

Le modèle (5.8) a été testé pour les huiles SO et HOSO à trois températures 140°C, 160°C et 180°C. Parce que la fraction en hydroperoxydes issus d'acides gras polyinsaturés, x , est inconnue, la production initiale d'hydroperoxydes a été produite dans les mêmes conditions à 140°C (durées de 110 pour SO et 300 min pour HOSO correspondant aux maximums de production observés avec un bullage d'air à 17 L·min⁻¹). La mise en anoxie est réalisée avec une légère surpression en azote avec un débit de 5 L·min⁻¹. La mise à la température de décomposition est de l'ordre de 2 minutes pour un bain d'huile de 3 L. Cette condition garantit l'épuisement en oxygène dissous et donc l'absence de réactions de propagation. L'homogénéisation du bain en température et en concentration est également garantie par le bullage.

Les cinétiques expérimentales de décomposition et les prédictions obtenues à l'aide des Eqs. (5.4)-(5.7) et du Tableau 5.4 sont présentées sur la Figure 5.30.

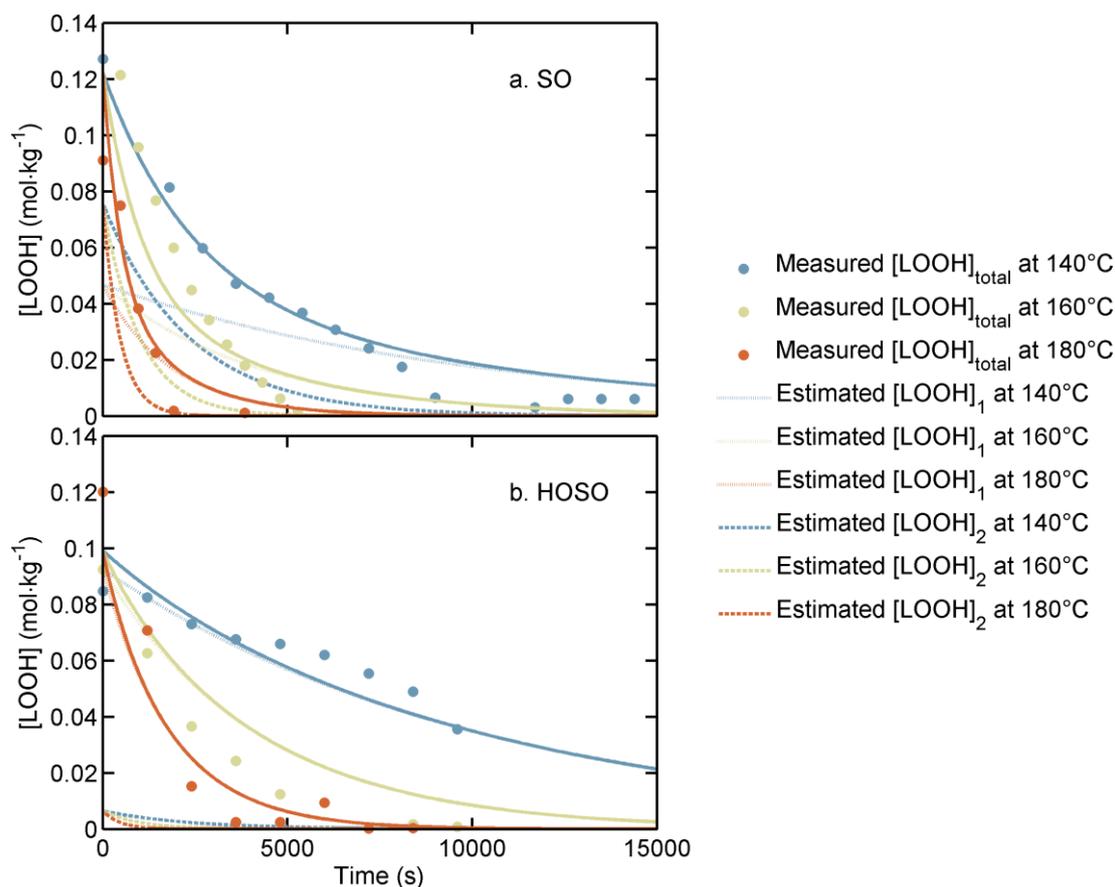


Figure 5.30 : Cinétique de décomposition à 140°C, 160°C et 180°C des hydroperoxydes totaux issus de SO (a) et HOSO (b) et estimation de [LOOH]₁ et [LOOH]₂.

La fraction x a été identifiée numériquement pour chacune des huiles. Les détails des compositions en hydroperoxydes avant la mise en anoxie sont résumés dans le Tableau 5.5 en relation avec la composition initiale des huiles.

Tableau 5.5 : Composition en acides gras insaturés, proportions relatives en protons labiles pour les huiles SO et HOSO et concentrations estimées en LOOH₁ et LOOH₂ après oxydation dans le réacteur à bulles

Composition	Oil	
	SO	HOSO
Initial		
Palmitoleic acid, C _{16:1} (kg _{fatty acid} · kg _{oil} ⁻¹)	0.001	0.002
Oleic acid, C _{18:1} (kg _{fatty acid} · kg _{oil} ⁻¹)	0.282	0.853
Linoleic acid, C _{18:2} (kg _{fatty acid} · kg _{oil} ⁻¹)	0,607	0.057
Linolenic acid, C _{18:3} (kg _{fatty acid} · kg _{oil} ⁻¹)	0.006	0.003
Gadoleic acid, C _{20:1} (kg _{fatty acid} · kg _{oil} ⁻¹)	0.002	0.003
After oxidation	SO	HOSO
Estimated [LOOH] ₁ (mol · kg _{oil} ⁻¹)	0.046	0.092
Estimated [LOOH] ₂ (mol · kg _{oil} ⁻¹)	0.076	0.0065

Les prédictions sont bien en accord avec la superposition linéaire la solution (5.8) suivant le bilan (5.5). Les identifications démontrent la dominance des hydroperoxydes de l'acide gras majoritaire. Ainsi dans HOSO, 96% des hydroperoxydes sont portés par des C_{18:1}. Dans SO, 67% des hydroperoxydes seraient portés par des C_{18:2}. Quand les concentrations sont du même ordre de grandeur, les hydroperoxydes bi-insaturés dominent car ils sont produits majoritairement. Les protons labiles des sites allyliques sont plus facilement arrachés (énergies de liaison 209 kJ·mol⁻¹ pour un proton bi-allylique comparativement à 313 kJ·mol⁻¹ pour un proton mono-allylique) et dominent donc la composition des hydroperoxydes. Ces estimations sont en accord avec les mesures de composition en hydroperoxydes de mélanges variables d'oléate et linoléate de méthyle de Frankel et al. (1977).

Les coefficients apparents sont présentés sur la Figure 5.29. Les erreurs de prédiction liées à ces approximations sont inférieures expérimentales de détermination des concentrations en hydroperoxydes.

5.3.4.3. Validation du modèle cinétique en conditions variables de température

Le modèle cinétique de décomposition des hydroperoxydes issus de SO (Eq. **Error! Reference source not found.**) et les constantes associées (voir Eq. **Error! Reference source not found.** et Figure 5.29) ont été testés dans le réacteur à bulles homogènes en température et dissolution de l'oxygène. Les résultats de validation sont présentés sur la Figure 5.31. Trois cinétiques ont été réalisées : elles comportent toutes une phase de production de LOOH sous bullage d'air (17 L·min⁻¹) à 140°C pendant 110 minutes pour atteindre une concentration d'environ 0.13 mol·kg⁻¹. Les programmes de températures appliqués ensuite pour la décomposition des LOOH en anoxie (bullage d'azote de 5 L·min⁻¹) sont présentés sur la Figure 5.31a et utilisés par le modèle cinétique pour simuler la concentration en LOOH dans le bain de friture. Les concentrations prédites par le modèle et mesurées sont présentées Figure 5.31b. Le modèle prédit correctement les cinétiques mesurées en conditions anisothermes.

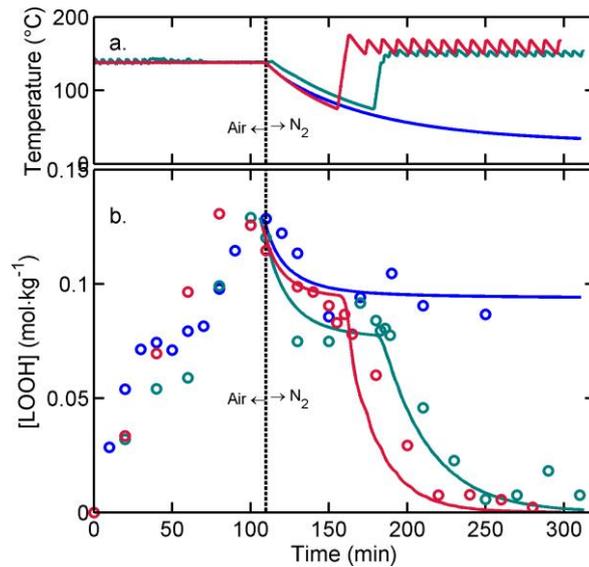


Figure 5.31 : Température (a) et concentration en hydroperoxydes (b) dans de l'huile de tournesol dans le réacteur à bulles lors de la phase de production (140°C, bullage d'air 17 L·min⁻¹) et la phase de décomposition à différentes températures (bullage d'azote 5 L·min⁻¹)

Les cinétiques de concentrations montrent une certaine stabilité des hydroperoxydes en dessous de 80°C. Lors du refroidissement du bain d'huile par arrêt du système de chauffe, la cinétique de décomposition des hydroperoxydes est très fortement ralentie et un quasi-plateau est observé.

5.3.4.4. Temps de demi-vie caractéristiques des hydroperoxydes

Les durées de vie caractéristiques des hydroperoxydes aux différentes températures des compartiments traversés durant le maintien en température de la friteuse doivent être comparées aux cinétiques d'écoulement dans ces mêmes compartiments pour évaluer la possibilité de la mise en place de gradient de concentration. Les temps de demi-vie des hydroperoxydes issus d'acides gras mono ou poly-insaturés en fonction de la température sont présentés Figure 5.32. Les ordres de grandeur des temps de demi-vie sont comparables à ceux déterminés par Erkilli et al. (1978).

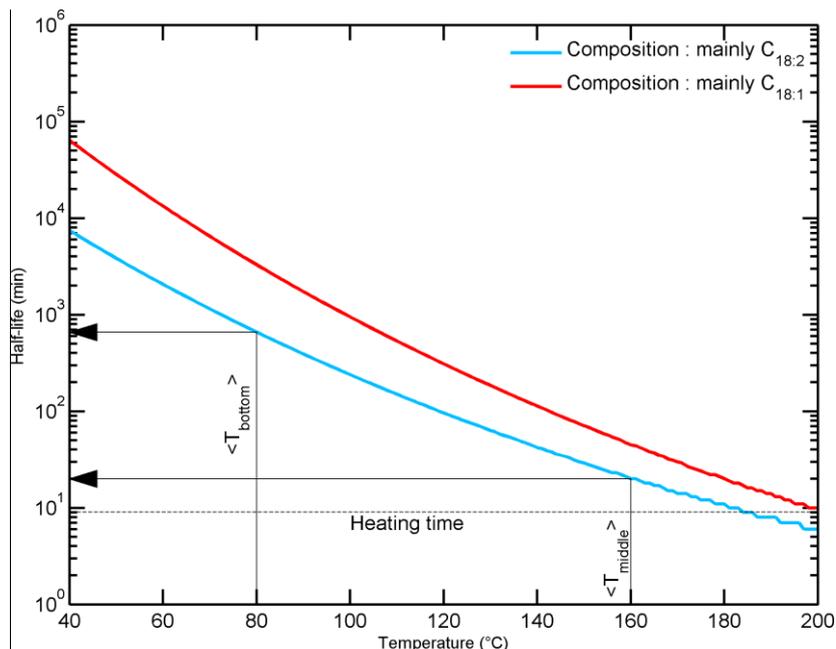


Figure 5.32 : Temps de demi-vie des hydroperoxydes en fonction de la température pour des huiles riches en acides gras poly-insaturés et mono-insaturés

Comme prévu par le modèle chimique (Figure 5.29), les hydroperoxydes d'acides gras mono-insaturés ont une durée de vie supérieure aux hydroperoxydes d'acides gras poly-insaturés. Ainsi, le temps de demi-vie des hydroperoxydes d'acides gras poly-insaturés à 80°C (11 h) est cinq fois plus court que le temps de demi-vie des hydroperoxydes d'acide gras mono-insaturés (2.3 jours) et deux fois plus court à 160°C (20 minutes et 45 minutes respectivement). Le Tableau 5.6 reprend les différents temps nécessaires à la décomposition de 50, 90 et 99% des hydroperoxydes contenus dans deux huiles de composition différentes en acides gras mono et poly-insaturés.

Tableau 5.6 : Temps nécessaire pour décomposer 50, 90 et 99% des LOOH contenu dans SO et HOSO à 80°C (zone froide) et 160°C (bulk)

Characteristic time	SO		HOSO	
	80°C	160°C	80°C	160°C
Time to decompose 50% of LOOH	11 h	20 min	2.3 d	45 min
Time to decompose 90% of LOOH	1.5 d	66 min	7.6 d	2.4 h
Time to decompose 99% of LOOH	3 d	2.2 h	15.2 d	5 h

Bilan de la paramétrisation d'un modèle cinétique de décomposition des hydroperoxydes

Il est généralement admis que l'oxygène dissous dans l'huile à haute température ($\geq 140^\circ\text{C}$) est de manière quasiment instantanée converti en une fonction chimique hydroperoxyde plus stable, portée par les triacylglycerols. La convection de l'huile (principalement les triacylglycérols) participe donc à l'enfouissement puis à la dispersion de l'oxygène « organique » dans l'ensemble du bain. La propagation des réactions d'oxydation dépend alors que de la vitesse de décomposition endothermique des mono et dihydroperoxydes en fonction des conditions thermiques locales.

L'ordre de la décomposition et les éventuels effets de composition des triacylglycérols sont des questions ouvertes. La combinaison des données de cette étude et des valeurs de la littérature donne pour la fonction globale hydroperoxyde (indépendamment de la molécule porteuse) un ordre unitaire probable dans la gamme 40°C - 180°C . Les constantes de décomposition et les énergies d'activation dépendent de manière importante de la composition avec un effet seuil. Les hydroperoxydes d'acides linoléiques tendent à imposer leurs vitesses dans des mélanges issus d'huile de tournesol. Les temps de demi-vie à 160°C sont ainsi évalués à 45 minutes pour les mono-insaturés et 20 minutes pour les bi-insaturés (ordres de grandeur comparables aux résultats de Erkillä et al. (1978)). Une possible réaction bifonctionnelle entre deux hydroperoxydes portés par le même acide gras bi-insaturé pourrait être la cause des différences observées.

Dans le cadre de ces travaux, l'hypothèse d'une décomposition monomoléculaire simplifie l'étude des couplages entre transports, conditions de température et réactivités. Elle conduit notamment à une hypothèse de stationnarité de la décomposition (distribution de Poisson qui ne dépend pas de l'ordre des événements).

5.3.5. Décomposition des hydroperoxydes en conditions hétérogènes

Les hydroperoxydes sont continuellement produits et détruits dans la masse du bain d'huile. On sait qu'ils sont produits au voisinage de l'interface huile-air, mais la mesure locale de la concentration ne permet pas de préciser leur mode de dispersion et de reconstruire l'origine spatiale précise et temporelle de leur production. La simulation tridimensionnelle de leur dispersion couplée à leur décomposition est censée pallier les limites expérimentales. Elle peut être envisagée comme une alternative au marquage chimique des hydroperoxydes.

5.3.5.1. Principes de simulation

Les durées de demi-vie des hydroperoxydes sont trop grandes (supérieures à 20 min, voir Tableau 5.6) pour permettre une simulation directe de leurs décompositions en parallèle de la résolution des équations de Navier-Stokes (durées simulées inférieures à 10 min, voir Figure 5.19). Sur la base d'une hypothèse de stationnarité des écoulements, un modèle Lagrangien permet de prolonger les calculs déjà réalisés sur des durées beaucoup plus longues (au-delà de 10^4 s). L'idée générale est de proposer des équations de dynamiques, où le temps est remplacé par le champ de vitesse local. Un cliché de simulation obtenu pour des temps longs fournit ce champ et les trajectoires des hydroperoxydes

transportées avec le reste des triacylglycérols. En régime stationnaire, les trajectoires des particules de fluide coïncident, en effet, avec les lignes de courant. Le taux de décomposition (ou le taux résiduel) des hydroperoxydes contenus dans une particule de fluide (supposée ponctuelle) est alors calculé à partir de l'intégrale de contour le long de la trajectoire étudiée. La concentration volumique a ici une interprétation probabiliste sous la forme de fonction de densité.

- **Modèle de décomposition des hydroperoxydes le long d'une ligne de courant stationnaire**
 \mathbb{N}_i

La variation élémentaire de la concentration en LOOH d'une particule de fluide i le long de la ligne de courant \mathbb{N}_i le long de la coordonnée curviligne ℓ (défini comme la distance au point départ de la ligne de courant) correspondant à la position en coordonnées cartésiennes (x, y, z) dépend du temps séjour ($\mathbf{U}|_{x,y,z} \cdot \boldsymbol{\theta}|_{\ell}^{\mathbb{N}_i}$) et de la température à cette position. En utilisant l'hypothèse d'une décomposition monomoléculaire (voir chapitre 5.3.3.1) et les lois de composition de la dérivation, on a :

$$\begin{aligned} \frac{d[LOOH]}{d\ell} \Big|_{\ell}^{\mathbb{N}_i} &= \frac{d[LOOH]}{dt} \Big|_i^{\mathbb{N}_i} \cdot \frac{dt}{d\ell} \Big|_{\ell}^{\mathbb{N}_i} \\ &= -k_D(T|_{x,y,z}) [LOOH] \Big|_{\ell}^{\mathbb{N}_i} \cdot \frac{1}{\mathbf{U}|_{x,y,z} \cdot \boldsymbol{\theta}|_{\ell}^{\mathbb{N}_i}} \end{aligned} \quad (5.9)$$

avec $\mathbf{U}|_{x,y,z}$ le vecteur de vitesse local de l'huile dans le repère du laboratoire et $\boldsymbol{\theta}|_{\ell}^{\mathbb{N}_i}$ le vecteur unitaire tangent à la ligne de courant et k_D la constante de réaction apparente de décomposition des hydroperoxydes issus d'acide gras mono-insaturés ($D=1$) ou poly-insaturés ($D=2$).

- **Cinétique de décomposition**

En notant $\{\ell_{x,y,z}^{\mathbb{N}_i}\}_{i=1..N}$ les longueurs des M trajectoires simulées qui se rejoignent au point (x, y, z) à partir d'une position initiale donnée (ex. même plan horizontal, dispersion initiale homogène dans la masse, etc.), le taux de décomposition moyen associé à une population initiale d'hydroperoxydes devient :

$$[LOOH] \Big|_{initial} - [LOOH] \Big|_{x,y,z} = \left\langle \int_0^{\ell_{x,y,z}^{\mathbb{N}_i}} \frac{d[LOOH]}{d\ell} \Big|_i^{\mathbb{N}_i} dt \right\rangle \quad (5.10)$$

où $\langle X \rangle$ est ma moyenne de X sur l'ensemble d'échantillonnage.

En remarquant que $\frac{d \ln[LOOH]}{d\ell} \Big|_{\ell}^{\mathcal{N}_i} = -\frac{k_D(T|_{x,y,z})}{\mathbf{U}|_{x,y,z} \cdot \boldsymbol{\theta}|_{\ell}^{\mathcal{N}_i}}$ pour une cinétique d'ordre 1 (i.e. l'opérateur

différentiel logarithmique forme un anneau commutatif), l'équation est calculée de manière très efficace

à partir des seuls temps de séjour cumulés à la température de la classe $\{T_j\}_{j=1..N}$ et notés $\{\tau_{T_j}\}_{j=1..N}$:

$$\ln \left(\frac{[LOOH]_{x,y,z}}{[LOOH]_{initial}} \right) = \left\langle \int_0^{\mathcal{L}_{x,y,z}^{\mathcal{N}_i}} \frac{d \ln[LOOH]}{d\ell} \Big|_{\ell}^{\mathcal{N}_i} d\ell \right\rangle = - \left\langle \int_0^{\mathcal{L}_{x,y,z}^{\mathcal{N}_i}} \frac{k_D(T|_{x,y,z})}{\mathbf{U}|_{x,y,z} \cdot \boldsymbol{\theta}|_{\ell}^{\mathcal{N}_i}} d\ell \right\rangle \approx \sum_{j=1..N} k_D(T_j) \langle \tau_{T_j} \rangle \quad (5.11)$$

avec N le nombre de classes de températures et $\langle \tau_{T_j} \rangle$ le temps de séjour moyennés entre toutes les trajectoires tel que $T_j \leq T < T_{j+1}$.

En pratique, la longueur $\mathcal{L}_{x,y,z}^{\mathcal{N}_i}$ doit être choisie très grande devant la plus grande dimension de la friteuse (ex. 10 fois la plus grande largeur). Les résultats doivent être moyennés pour un grand nombre de particules de fluide représentatives de l'état initial : distribution uniforme à la surface du bain pour la période de maintien en température, distribution uniforme dans le bain pour la cinétique de refroidissement.

- **Taux de décomposition effectif σ**

Parce que la réaction de décomposition est d'ordre 1, l'Eq. (5.11) peut-être refactorisée en regroupant les régions de même température (i.e. n_i segments de température $T_1 \dots T_{n_i}$), le taux de décomposition effectif s'écrit :

$$\sigma = \prod_{j=1}^N \exp \left(-k(T_j) \cdot \langle \tau_{T_j} \rangle \right) \quad (5.12)$$

5.3.5.2. Trajectoires des particules d'huile en régime quasi stationnaire

La représentation Lagrangienne permet de s'affranchir de la résolution initiale de la grille utilisée pour le calcul des champs de vitesse et de température. Les trajectoires sont continues et conservent les propriétés fractales des structures internes de l'écoulement. Sous hypothèse de quasi-stationnarité, elles permettent, par ailleurs, d'introduire des équations de transport, où le temps est masqué et est contrôlé par la vitesse locale de l'écoulement. Ces nouvelles équations de transport peuvent être simulées pour n'importe quelle condition initiale pour estimer le temps de dispersion d'une population de particules fluides à n'importe quelle position dans le bain. On peut ainsi déterminer le

temps de subduction, d'enfouissement sous la résistance et mélange de particules de fluide initialement en contact avec l'interface huile-air.

Le Tableau 5.7 résume les caractéristiques des trajectoires (environ de 10^5 trajectoires allant jusqu'à 10^4 s) simulées et considérées dans cette étude. Les trajectoires ont été simulées à partir principalement de quatre positions verticales dans le bain, correspondant à la zone de production ($Z = 0.0447$ m), la zone de mélange ($Z = 0$ m) et la zone « froide » soupçonnée d'accumuler les hydroperoxydes ($Z = -0.035$ m). Pour chacun des plans, un échantillonnage uniforme aléatoire a été appliqué. Il est important de noter qu'un échantillonnage par parapluie prenant en compte les régions qui émettraient le plus de particules à partir du plan (débits verticaux) donne les mêmes résultats. Une dernière série de trajectoires ont été simulées en choisissant des points de départ aléatoirement dans le bain d'huile.

Tableau 5.7 : Résumé des trajectoires simulées (nombre, positions initiales et durée).

Initial region	$z(t=0)$ (m)	$n_{\text{trajectory}}$	t_{max} (s)
Surface	0.045	$4 \cdot 10^4$	10^4
Middle	0	$2 \cdot 10^4$	10^4
Bottom	-0.035	$4 \cdot 10^4$	10^4
Bulk	[-0.0457 0.0457]	600	10^4

Position verticale Z du plan à l'origine des particules ; nombre de trajectoires dans l'ensemble statistique : $n_{\text{trajectory}}$, durée des trajectoires simulées : t_{traj} .

La simulation eulérienne de l'écoulement anisotherme (voir Figure 5.21) a permis de mettre en évidence des circulations globales, la taille des structures les plus grandes est clairement identifiée (de l'ordre de cinq centimètres), mais elle n'a pas permis de préciser le temps de séjour et le niveau des échanges entre les structures. Les trajectoires sont analysées hors équilibre et au voisinage de l'équilibre thermodynamique. On entend par hors équilibre, le fait que la distribution spatiale de la particule dépend de sa position initiale dans le plan d'émission et de la position verticale de ce même plan. À l'équilibre thermodynamique, la trajectoire est ergodique et ne dépend plus de sa position. L'ergodicité peut être vérifiée en comparant la distribution spatiale issue d'une seule particule avec la distribution de N particules, elles doivent être identiques. Dans le cadre de cette étude, deux facteurs limitent la convergence en distribution :

- i) la grande longueur de la friteuse ; il y a deux régions de mélange macroscopique dans le bain de friture (voir Figure 5.21) et les échanges sont relativement faibles ;
- ii) la zone stagnante sous la résistance qui est isolée du compartiment supérieur.

Dans les deux cas, il s'agit d'un problème d'échantillonnage d'évènements rares. Même si la distribution de Poisson correspondant au temps d'attente avant le passage d'un compartiment à l'autre ne peut pas être pleinement échantillonnée, une estimation des temps de premier passage (premier moment) est suffisante pour confirmer la convergence. La valeur attendue est par ailleurs connue car elle correspond au temps de séjour calculé dans un référentiel Eulérien. Le cliché du champ de vitesse à 542 secondes a été utilisé comme référence (voir Figure 5.19).

5.3.5.2.1. Effet de la région d'émission sur les trajectoires hors équilibre (temps courts)

L'origine de la particule de fluide affecte fortement sa dispersion dans le volume d'huile. Son effet est illustré sur quelques trajectoires sur la Figure 5.33 et repris sur la Figure 5.34 en moyennant les positions spatiales de $22 \cdot 10^3$ particules. Les particules de surface sont rapidement enfouies en suivant des trajectoires relativement rectilignes et peu enroulées. Les particules issues du plan médian au-dessus du thermoplongeur sont reprises dans des cellules de convection tournant sur elles-mêmes très rapidement. Dans la zone stagnante sous la résistance, les particules de fluides sont soumises pendant les mêmes durées de temps qu'à des déplacements faibles et horizontaux.

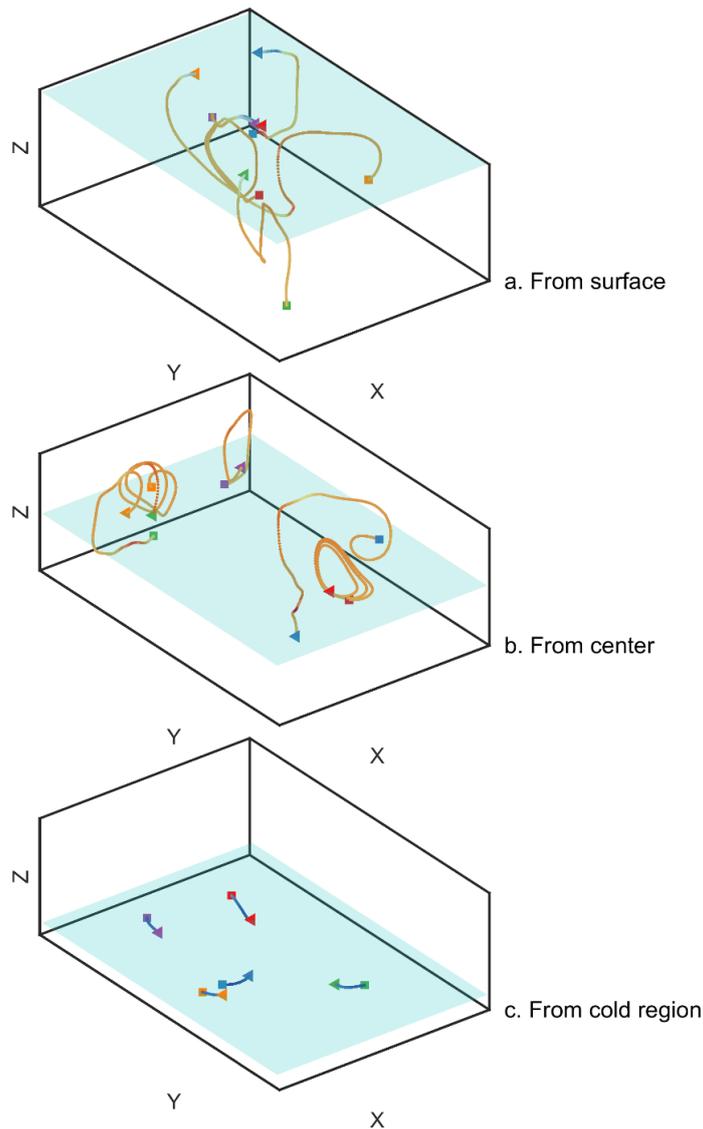


Figure 5.33 : Simulations de trajectoires de 60 secondes selon trois plans de départ : surface (a), centre (b) et zone froide (c). Les points de départ et d'arrivée sont symbolisés par des triangles et des carrés, respectivement.

Aux temps très courts (inférieurs à dix-secondes), les profils de distribution des particules le long de Z sont hyperboliques avec un taux d'aplatissement très rapide pour les particules en provenance de la surface (Figure 5.34a) et plus lent pour les particules dispersées à partir du plan médian au-dessus de la résistance (Figure 5.34c). Suivant leur localisation dans le plan XY, les particules sont soumises à des vitesses ascensionnelles rapides ou descensionnelles plus lentes (voir Figure 5.22). Du fait de la conservation de la masse, les sections ascensionnelles sont plus étroites et conduisent à un plus grand nombre de particules en dessous du plan initial qu'au-dessus. Aux échelles de temps de l'ordre de la minute, les particules qui se sont échappées par le dessus ont déjà atteint la surface et ont été renvoyées vers le bas. La distribution s'homogénéise rapidement au-dessus de la résistance et il n'est plus possible d'identifier les particules en fonction de leur origine (voir Figure 5.34b, d). Sous la résistance, la dispersion est très faible. Pendant la première minute, les particules restent distribuées de part et d'autre de la résistance sans se mélanger (Figure 5.34b,d,f).

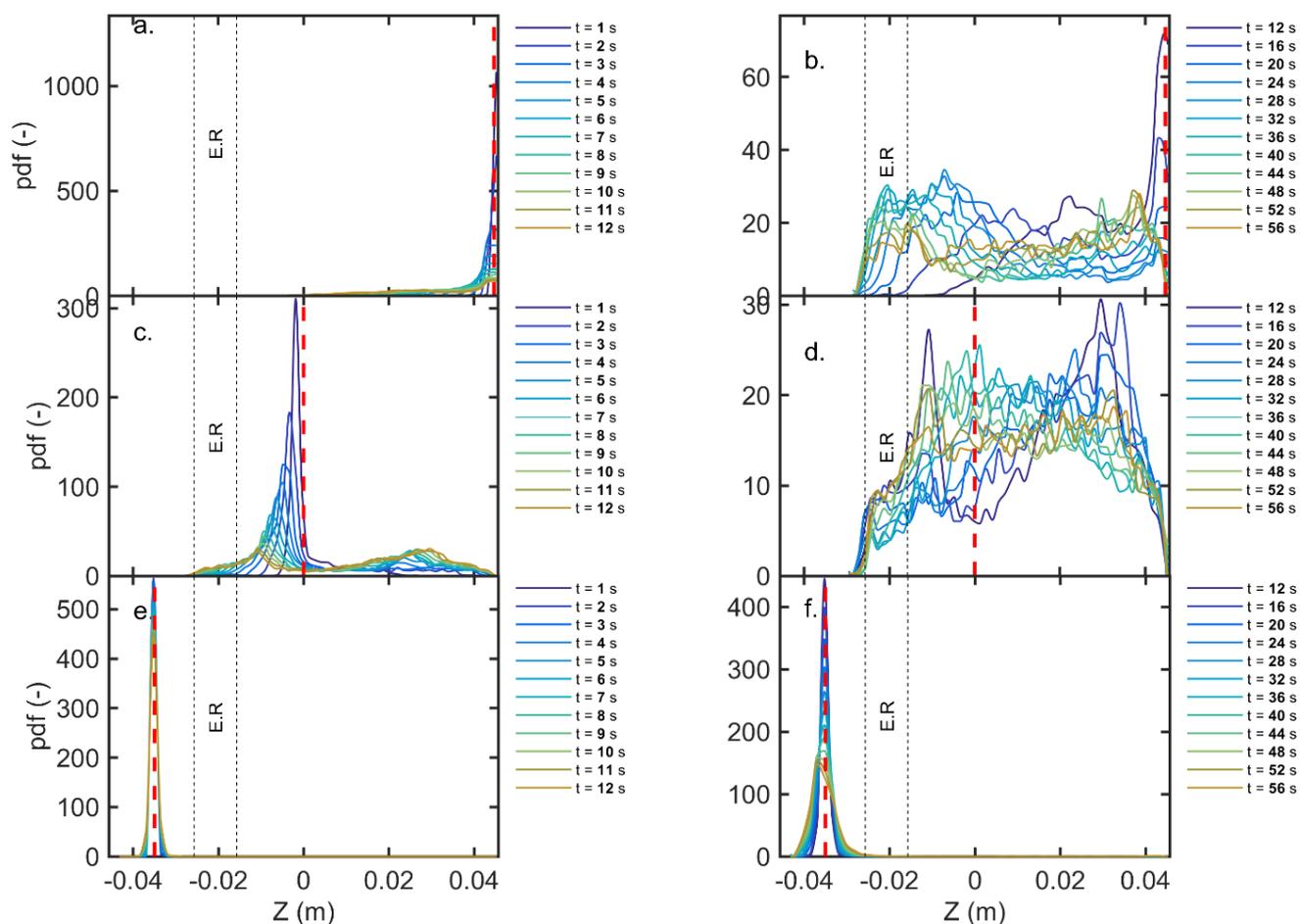


Figure 5.34 : Distributions des positions de particules d’huile au cours du temps selon le point de départ en surface (a,b), au milieu de la friteuse (c,d) ou depuis la zone froide (e,f). La ligne hachurée en rouge indique le plan de départ des particules. E.R indiquent l’emplacement de la résistance chauffante immergée.

5.3.5.2.2. Trajectoires au voisinage de l’équilibre thermodynamique

Aux temps longs (*i.e.* après vingt minutes), les distributions simulées ne sont que partiellement ergodiques. Deux trajectoires longues, l’une au-dessus et l’autre au-dessous de la résistance, sont présentées sur la Figure 5.35a pour illustrer l’anisotropie de l’échantillonnage. Il s’agit notamment de montrer que la convection dans la friteuse reste principalement i) confinée dans la petite section du bain d’huile (section XZ) au-dessus de la résistance et ii) confinée dans le plan horizontal (section XY) au-dessous de la résistance. Les échelles de temps associées au transport le long de la direction Y (au-dessus de la résistance) et transfert entre les régions au-dessus et au-dessous de la résistance sont largement supérieures à 20 minutes.

- **Distributions spatiales deux particules de fluide**

Dans le détail, la particule de fluide partant de la surface du bain reste confinée entre les deux quarts supérieurs de la friteuse (partie avant de la friteuse : extrémité du thermoplongeur). Elle ne comprend aucun passage dans la partie arrière (vers le boîtier de commande) de la friteuse ou sous la résistance. La distribution le long Z n'est pas uniforme et reproduit correctement les temps de séjour (voir Figure 5.24), elle est minimale aux extrémités où les vitesses ascensionnelles ou descensionnelles sont maximales. La Figure 5.35b démontre que la distribution de la trajectoire supérieure est quasi stationnaire, la distribution spatiale ne dépend pas de l'instant utilisé pour identifier l'origine de la trajectoire. Cette observation sera utilisée pour construire une analyse statistique du second moment de la position de la particule en fonction du temps et ainsi montrer que le suivi d'une trajectoire particulière suffisamment longue permet de retrouver les propriétés de l'écoulement général.

La trajectoire partant de la zone froide (au-dessous de la résistance) présente des propriétés différentes. Les déplacements associés sont essentiellement horizontaux et aucun passage au-dessus de la résistance électrique n'a été détecté (Figure 5.35c).

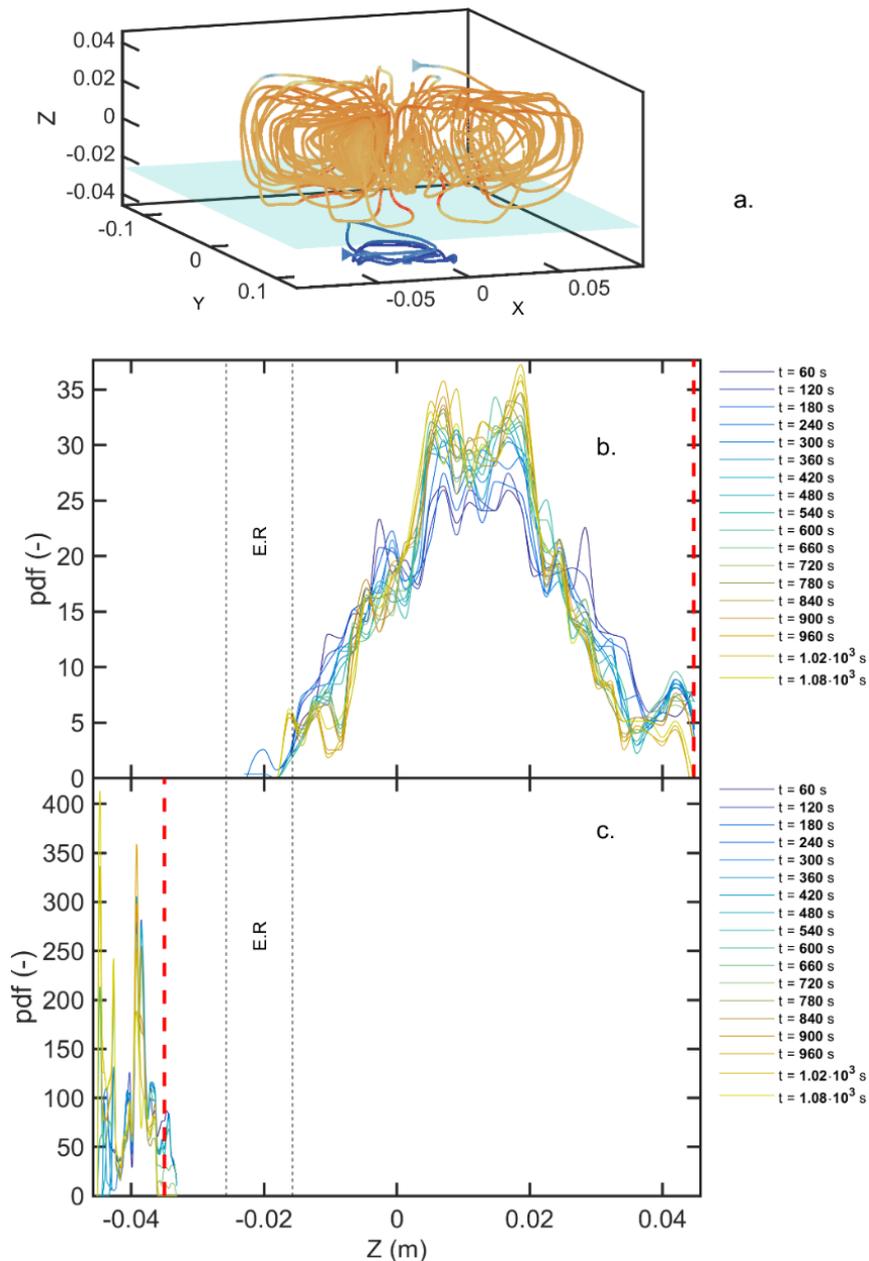


Figure 5.35 : Trajectoires représentatives sous et au-dessus de la résistance électrique (a).

Les points de départ et d'arrivée sont indiqués par un triangle et un carré respectivement. La couleur ponctuelle des trajectoires est représentative de la température (entre 60°C et 180°C). Les distributions des positions des trajectoires selon Z sont représentées en (b) pour la trajectoire au-dessus de la résistance et en (c) pour la trajectoire dans la zone froide. La hauteur du plan de départ est indiquée par une ligne hachurée rouge. E.R indique la position de la résistance électrique.

- **Analyse en temps-fréquence de la trajectoire correspondant à la Figure 5.35b**

Le second moment de la distribution de la particule ou déplacement quadratique moyen, noté MSD, peut être calculé pour toute portion de trajectoire de durée τ indépendamment de l'instant d'origine (en moyennant sur tous les instants d'origine possibles) ou pour des portions de durée τ et

centrées sur un instant t particulier. Les deux analyses en fréquence, et en temps-fréquence sont présentées sur les Figure 5.36a et b, respectivement pour chacune des coordonnées de la particule.

La racine carrée du MSD le long de X et Z augmente rapidement et oscille après trois minutes pour osciller autour des valeurs comprises entre 19 et 26 mm. Ces valeurs limites estiment le rayon des structures responsables de la recirculation dans le plan XZ (petite section de la friteuse). La cellule de convection est légèrement elliptique (allongée le long de X, excentricité de l'ordre de 1.1) et fluctue avec une période allant de 7 à 8 minutes. Cette période est à rapprocher d'une lente dérive balistique de la trajectoire le long de Y. Les rouleaux s'étirent le long de Y pour former une spirale. Au bout d'une dizaine de minutes, la translation en Y est équivalente aux fluctuations liées à la cellule convective initiale. La combinaison des trois contributions permet à la particule de fluide de visiter l'ensemble de la friteuse. Parce que la friteuse à une grande de longueur de 260 mm, il faut en moyenne deux à trois heures à une particule de fluide pour rejoindre l'autre extrémité. Ces durées sont supérieures au temps de diffusion d'un colorant (quelques minutes) et ne pourraient donc être étudiées par ce moyen. L'analyse temps-fréquence du déplacement quadratique moyen le long de Z (Figure 5.36b) apporte des compléments. La trajectoire en Z traduit une marche aléatoire confinée dans une cellule convective de dimension 45 mm au début de la trajectoire et légèrement plus compacte en fin de simulation (42 mm). La fluctuation du déplacement quadratique moyen traduit l'alternance de périodes de forte et faible mobilité. L'alternance des deux périodes subsiste pendant les trois premières minutes, jusqu'à obtenir une fusion des deux régimes. Les évènements les plus rapides sont liés aux étapes de montée, les mobilités plus faibles sont liées à des rouleaux de convection de plus petite taille de 5 à 10 mm. Le caractère homothétique des fluctuations traduit donc la structure fractale des cellules convectives en champ moyen (une cellule de grande taille inclut des cellules de plus petites).

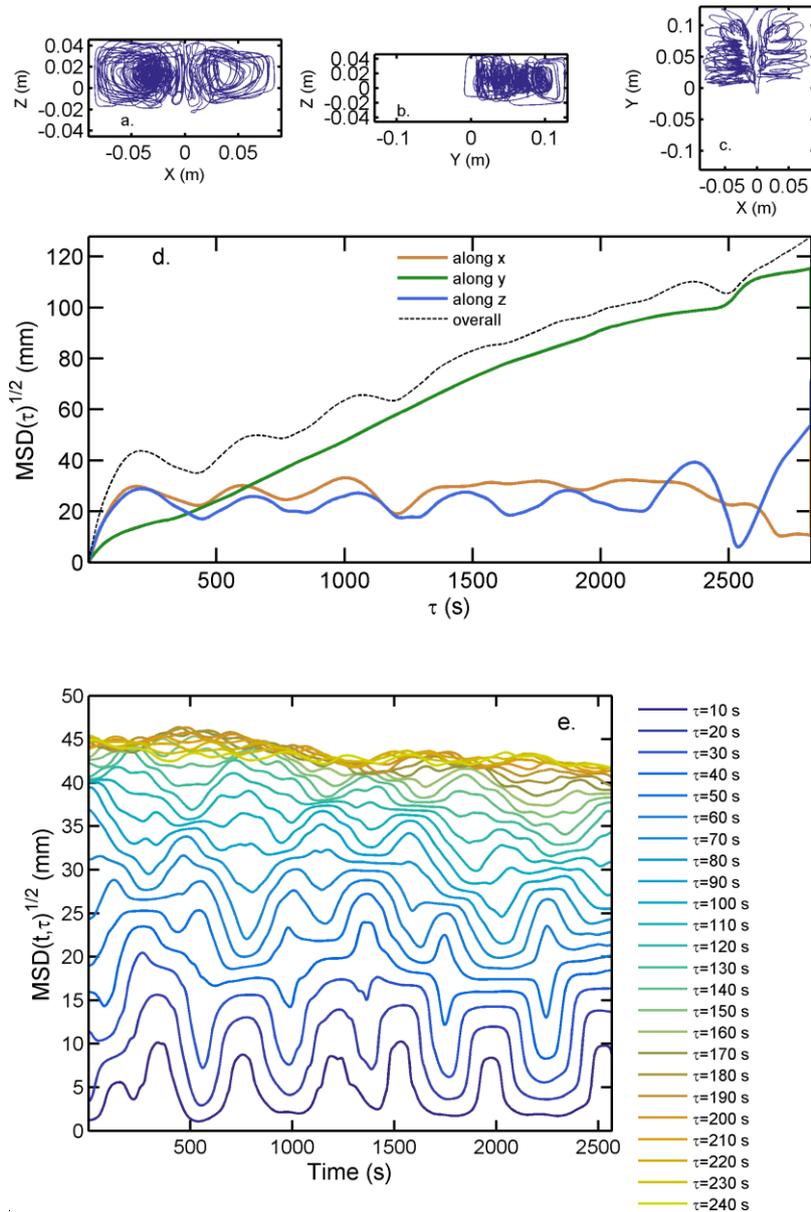


Figure 5.36 : Trajectoire de la particule, dans le compartiment supérieur, décrite sur la Figure 5.35a dans les plans XZ (a), YZ (b) et XY (c).

Déplacement quadratique moyen (MSD) de la particule : analyse en fréquence le long des différents axes (a) et en temps-fréquence le long de Z (b).

5.3.5.2.3. Temps de premier passage entre les compartiments au-dessus et au-dessous de la résistance

En champ moyen, l'huile est mélangée rapidement verticalement par des cellules convectives associées à des vitesses ascendantes et descendantes élevées, mais elles restent très régionalisées (voir également les panaches thermiques et les zones de subduction sur les Figure 5.21 et Figure 5.25). Il faut imaginer enroulement hélicoïdal le long de Y mais pour lequel plusieurs tours de spires dans le plan XZ sont réalisés avant qu'une translation le long de Y se produise. Le mélange intime de ces supra-cellules

(« spires ») est réalisé par les fluctuations des cellules elles-mêmes et par des structures plus petites qui sont plus difficiles à identifier. L'ensemble permet un mélange relativement homogène en quelques minutes au-dessus de la résistance. L'échange de particules entre la zone supérieure et la zone stagnante dépend du fonctionnement de la résistance. Quand la résistance est beaucoup plus chaude que le bain d'huile, elle crée un obstacle physique (un contre-courant en fait) qui s'oppose à tout transfert d'huile du haut vers le bas. Dans le cliché retenu à 542 s, la température de peau de la résistance est de 200°C.

Des exemples de particules de fluide ayant traversé la région occupée par la résistance (zone E. R.) sont présentés sur la Figure 5.37. Ils permettent d'échantillonner les temps de premier passage les plus courts. La moyenne de ces temps de passages fournit une estimation du temps de séjour dans la zone initiale considérée (voir la discussion générale dans Agmon (1984)). Les exemples présentés montrent des passages du haut vers la zone stagnante compris entre 1 et 15 min (Figure 5.37c et d). Les temps de passage de la zone stagnante vers la partie supérieure sont de même durée (Figure 5.37a et b). Ces durées sont inférieures aux temps de séjour calculés dans un repère Eulérien, qui sont respectivement de 60 minutes et 180 minutes pour la zone stagnante et la région au-dessus de la résistance. Parce que ces durées sont très grandes devant la durée de vie des hydroperoxydes, l'échange de matière entre les deux régions aurait peu de rôle quand la résistance électrique serait active (température de peau significativement supérieure à la température du bain d'huile).

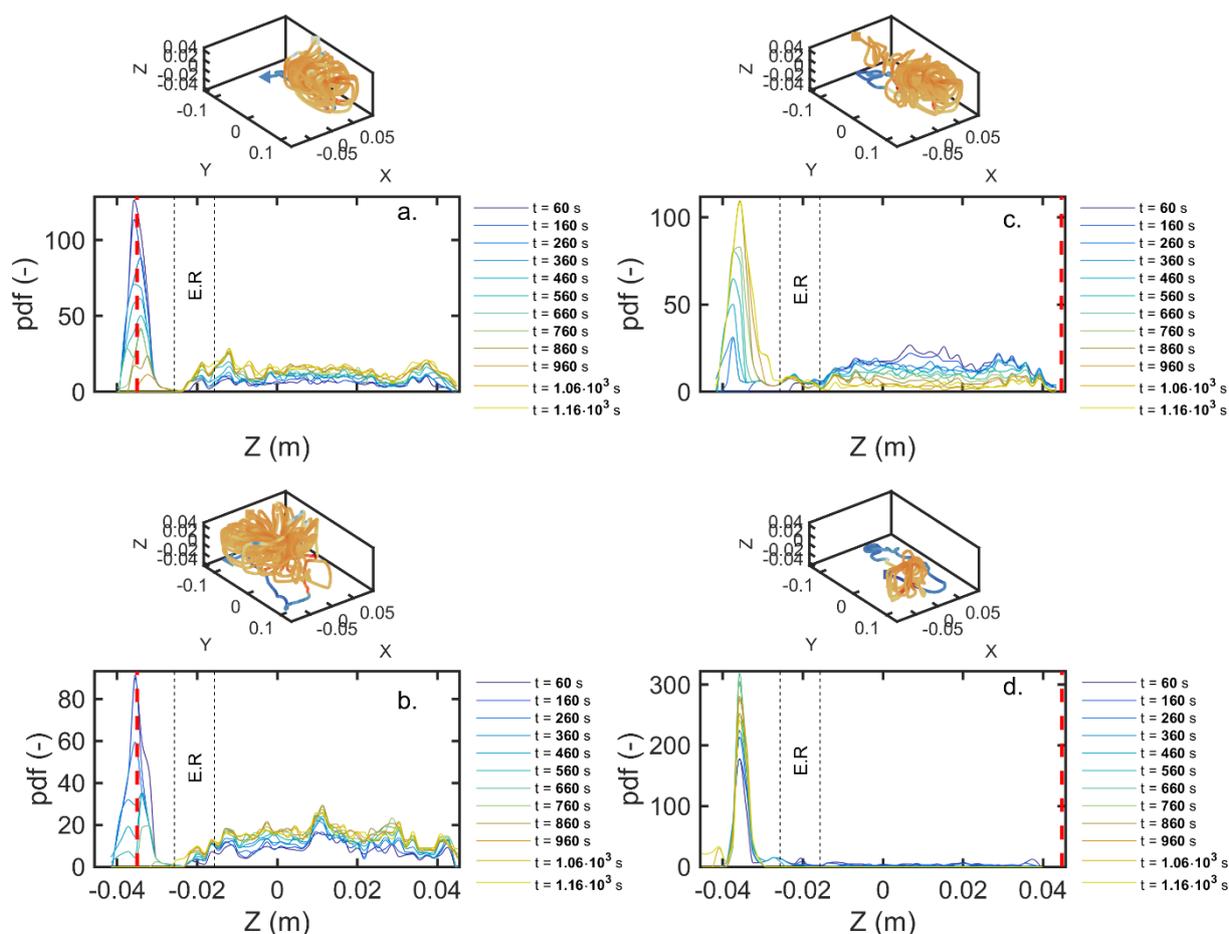


Figure 5.37 : Trajectoires et distributions de particule s'échangeant depuis le dessous du bain vers le dessus (a,b) et vice versa (c,d).

La couleur ponctuelle des trajectoires est représentative de la température (entre 60°C et 180°C). La hauteur du plan de départ est indiquée par une ligne hachurée rouge. E.R indique la position de la résistance électrique.

5.3.5.3. Simulation de la spéciation verticale des hydroperoxydes du fait de l'hétérogénéité du champ de température

Les hydroperoxydes sont produits à la surface du bain puis rapidement enfouis sous la surface. Parce que les temps d'enfouissement sont inférieurs à la minute et donc très courts comparativement à la durée de demi-vie des hydroperoxydes, les phénomènes de transport ne jouent pas de rôle significatif dans la création de gradients en hydroperoxydes et participent au contraire à homogénéiser les concentrations au-dessus de la résistance. La zone stagnante sous la résistance est en revanche exclue du mélange global se produisant dans la partie haute.

La circulation d'huile a pour origine des gradients de température très forts dans le bain d'huile. Ces hétérogénéités de température sont responsables de fluctuations des taux de décomposition des hydroperoxydes. Le profil théorique de la concentration en hydroperoxydes sous hypothèse de stationnarité peut être calculé en Eulérien ou Lagrangien. Dans le cas d'un mélange parfait, le profil de

concentration en hydroperoxydes est complètement déterminé par la distribution des taux effectifs de décomposition associés au temps de séjour à la température locale du bain. Les calculs montrent que la concentration en hydroperoxydes variera au plus de $14\% \pm 2\%$ entre les zones les plus destructrices et les plus conservatrices. Les résultats sont résumés sur la Figure 5.38. Ils démontrent que des gradients en hydroperoxydes ne peuvent exister que de part et d'autre de la résistance.

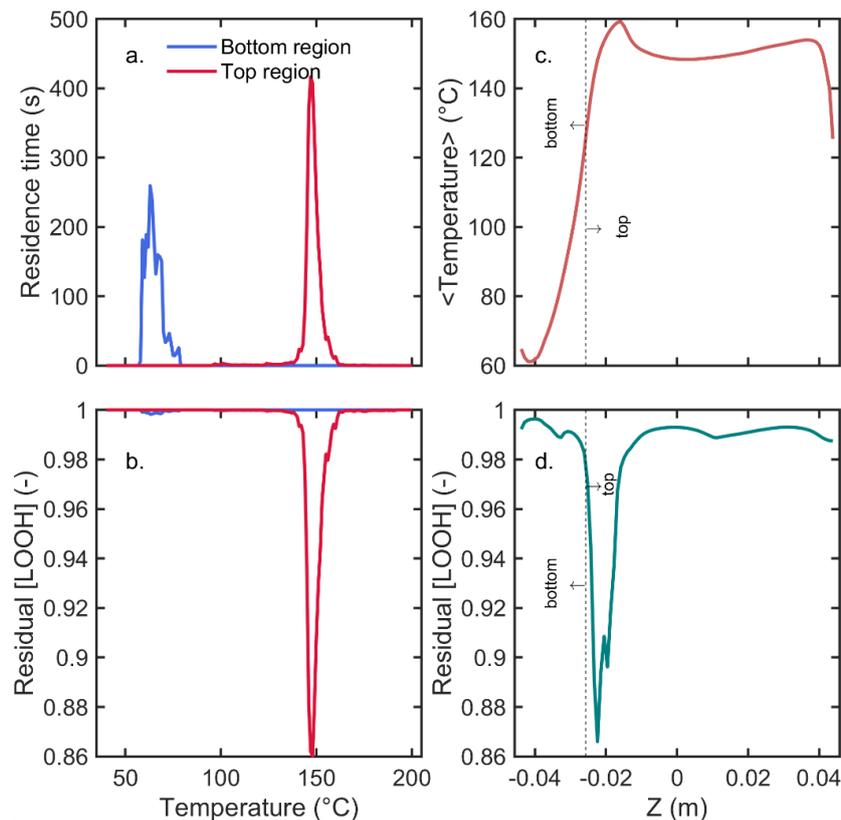


Figure 5.38 : Distribution des temps de résidence (a) et du taux résiduel correspond en LOOH (b) aux différentes températures pour les deux trajectoires décrites dans la Figure 5.35a, distribution de la température selon Z (c) et de la concentration résiduelle en LOOH (d).

Cette spéciation dynamique suppose un régime stationnaire et suppose un mélange parfait. Elle est réaliste au-dessus de la résistance tant que la consommation en hydroperoxydes est compensée par une production équivalente en surface. Dans la zone stagnante, la concentration en hydroperoxydes finira par diminuer et se stabilisera à une valeur qui dépendra de l'échange avec région supérieure du bain. L'évolution sur les temps longs et pour plusieurs cycles de production est détaillée dans la partie § 5.3.6.

5.3.5.4. Validation expérimentale de l'approche lagrangienne

La capacité de prédire la cinétique de décomposition des hydroperoxydes en quasi-anoxie (friteuse fermée) à partir d'une distribution initiale uniforme en hydroperoxydes a été testée expérimentalement. Les hydroperoxydes (huile SO) ont été initialement produits dans un réacteur à bulles à 140°C puis introduits dans la friteuse d'étude à une température de 6°C (stockage une nuit). L'huile a alors été chauffée en dix minutes jusqu'à la température d'essai. L'état initial correspond à une concentration en hydroperoxydes de 0.05 mol·kg⁻¹ au-dessus de la résistance et de 0.088 mol·kg⁻¹ en dessous. La différence est associée à la destruction lors de la chauffe initiale. Les concentrations en hydroperoxydes ont été mesurées pour des aliquotes d'huile prélevées régulièrement au centre de la zone froide (X = 0, Y = 0, Z = -0.035 m) et au centre de la zone chaude (X = 0, Y = 0, Z = 0.01 m). Les prédictions de concentrations en LOOH correspondent à l'intégration de 600 trajectoires initiées de manière aléatoire dans le bain (distribution homogène de part et d'autre de la résistance, voir Tableau 5.7). Les mesures expérimentales et les prédictions sont comparées sur la Figure 5.39. Les prédictions au-dessus de la résistance sont remarquables et démontrent qu'il existe un gradient faible qui persiste au cours du temps. Dans la zone stagnante sous la résistance et l'absence de prise en compte de la température réellement atteinte, la vitesse de décomposition est très sous-estimée. Une fois la température réelle ajustée (voir les différences entre températures simulées et mesurées sur les Figure 5.14 et Figure 5.19), les résultats sont en bon accord.

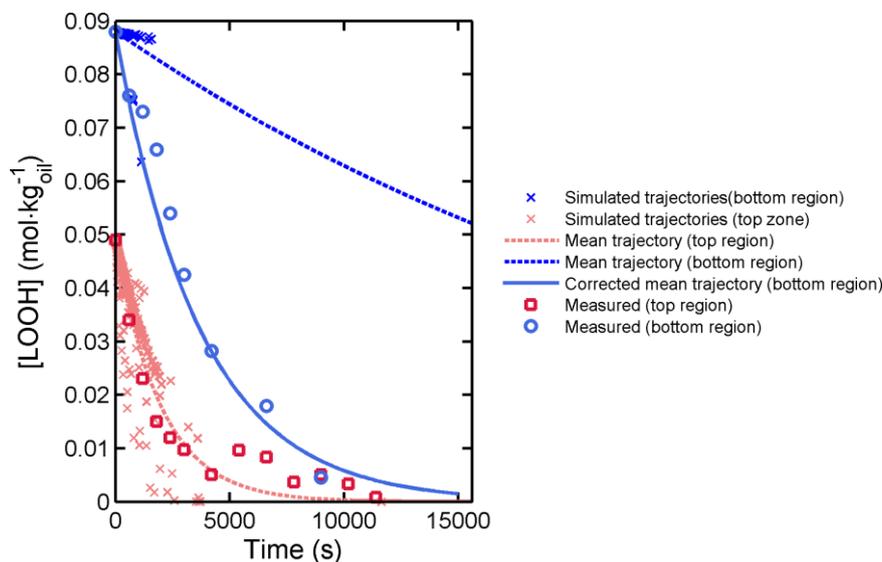


Figure 5.39 : Comparaison des cinétiques de concentration en hydroperoxydes mesurées au-dessus et sous la résistance électrique avec les cinétiques le long des trajectoires simulées depuis l'ensemble du bain. La ligne continue représente la concentration sous la résistance en considérant la température effectivement mesurée.

5.3.6. Discussion de la possibilité d'accumuler des hydroperoxydes dans la zone stagnante

Cette partie a conduit à de nombreux développements expérimentaux et théoriques. Les deux points de vue convergent vers une même conclusion : la friture batch ne génère pas gradients en hydroperoxydes significatifs. Au-dessus de la résistance, les différences entre les zones les plus riches et les régions les plus froides, de l'ordre de 10 % à 20 %, sont faibles comparables aux erreurs expérimentales. Le résultat était partiellement attendu mais non confirmé dans la littérature. La raison est profonde est la séparation des échelles de temps entre la recirculation verticale de l'huile (échelle de temps de l'ordre de la minute en régime stationnaire) et la décomposition des hydroperoxydes (échelle de temps comprise entre 20 minutes et une heure dans les conditions de friture). Les hétérogénéités n'apparaissent que dans les zones stagnantes froides (les zones chaudes sont toujours des régions ascensionnelles). La région sous la résistance présente ces caractéristiques. Les conclusions actuelles ne permettent pas de prédire l'évolution de la concentration en hydroperoxydes sous la résistance aux temps longs en fonction d'un scénario d'un cycle de friture.

En remarquant que dans des conditions réalistes d'utilisation des friteuses batch, la production d'hydroperoxydes est contrôlée par la cinétique de dissolution d'oxygène (voir l'article de Patsioura et al. (2017) et partie § 2.4.3.3), un modèle compartimental peut être proposé pour une friteuse complète.

Les hydroperoxydes sont produits et décomposés dans la partie supérieure « top », et seulement décomposés dans la partie basse « bottom ». En paramétrisant l'échange d'huile entre les deux compartiments à partir des temps de séjour dans chacun des compartiments, $\{t_j^R\}_{j=top,bottom}$ et en supposant une production à l'ordre 0 gouvernée par une constante $k_{production}$, le bilan en hydroperoxydes pour les deux compartiments s'écrit pour l'huile SO :

$$\begin{cases} \frac{d[LOOH]_{top}}{dt} = -k_2(T_{top}^{(t)})[LOOH]_{top} + \frac{[LOOH]_{bottom}}{t_{top}^R} - \frac{[LOOH]_{top}}{t_{top}^R} + k_{production} \\ \frac{d[LOOH]_{bottom}}{dt} = -k_2(T_{bottom}^{(t)})[LOOH]_{bottom} + \frac{[LOOH]_{top}}{t_{bottom}^R} - \frac{[LOOH]_{bottom}}{t_{bottom}^R} \end{cases} \quad (5.13)$$

où $\{T_j\}_{j=top,bottom}$ est la température moyenne dans le compartiment j et $k_2(T)$ est la constante de décomposition donnée par l'Eq. **Error! Reference source not found.**. Les travaux de (Patsioura et al., 2017) conduisent à valeur de $k_{production}$ de l'ordre de $1.2 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ à 180°C .

L'Eq. (5.13) a été intégrée pour quatre scénarios :

i) un cycle comprenant une montée en température et maintien pour une huile fraîche pauvre en hydroperoxydes ($[LOOH]_{top}^{t=0} = [LOOH]_{bottom}^{t=0} = 0.0024 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$),

ii) et pour une huile très enrichie en hydroperoxydes ($[LOOH]_{top}^{t=0} = [LOOH]_{bottom}^{t=0} = 0.0789 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$) et minant une huile « abusée » ;

iii) un cycle complet de production étalé sur trois jours sans renouvellement de l'huile (d'une durée totale 4500 min et comprenant 18 fritures par jour) avec une oxygénation faible ($k_{production} = 1.2\cdot 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ à 180°C)

iv) et une oxygénation forte ($k_{production} = 6\cdot 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ à 180°C).

5.3.6.1. Evolution de la concentration en hydroperoxydes dans la zone stagnante lors d'une montée et un maintien en température

L'évolution de la concentration hydroperoxydes dans les deux compartiments est donnée pour un cycle simple de montée et maintien en température dans la Figure 5.40 pour deux concentrations initiales uniformes. Les valeurs expérimentales correspondantes sont présentées. Une identification des temps de séjours $\{t_j^R\}_{j=top,bottom}$ évalue un temps supérieur à $7.5\cdot 10^3$ secondes sous la résistance et supérieur à $21\cdot 10^3$ secondes au-dessus. Les résultats montrent qu'une concentration plus élevée en hydroperoxydes peut être atteinte dans la zone froide stagnante : le rapport des concentrations entre les deux compartiments peut atteindre des facteurs allant de 2 à 8 en fonction de la concentration initiale (Figure 5.40c,e). Il ne s'agit toutefois pas d'une accumulation mais d'une plus grande persistance des hydroperoxydes à plus basse température. Cet effet disparaît pour des durées significativement supérieures à la durée de vie des hydroperoxydes à la température de la zone froide. Dans la partie supérieure plus chaude, la production permet de compenser les pertes et au-delà d'une heure à trois heures à la température de friture, le compartiment supérieur est plus concentré en hydroperoxydes.

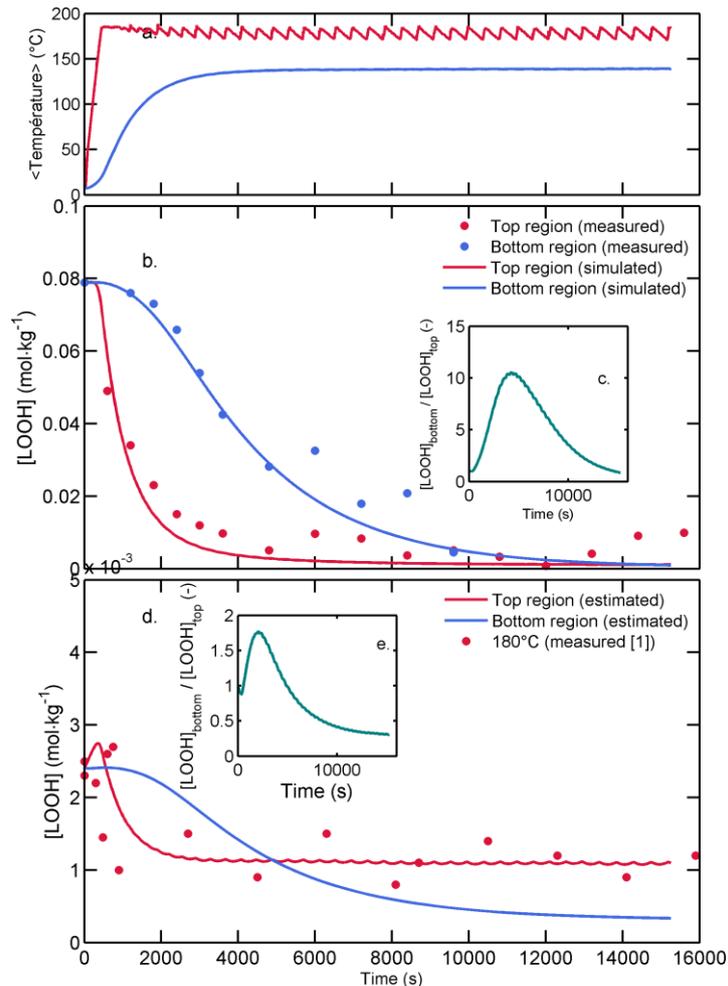


Figure 5.40 : Evolution de (a) la température au-dessus et sous la résistance lors d'une montée et d'un maintien en température, (b) la concentration en hydroperoxyde dans le cas du scénario ii et (d) du scénario i.

Les encarts (c) et (e) présentent l'évolution du ratio de la concentration en LOOH sous la résistance par la concentration en LOOH au-dessus de la résistance. [1] : Patsioura et al. (2017).

5.3.6.2. Evolution de la concentration en hydroperoxydes dans la zone stagnante lors de cycles consécutifs de production (3 jours)

Le scénario sur plusieurs jours est exagéré (pas de renouvellement d'huile, surestimation de l'oxygénation) mais il permet d'étudier les tendances pour un cas pire. Les résultats sont présentés sur la Figure 5.41. Les étapes de friture (avec produit) sont identifiées par des chutes de température de 40°C pendant 15 minutes (Figure 5.41a). Du fait de la présence du produit (bulles de vapeur), les temps de séjour dans chacun des compartiments ont été fixés à 4.5 et 1.5 min respectivement pour le compartiment supérieur et le compartiment inférieur. Suivant le scénario d'oxygénation, une chute ou une augmentation de la concentration en hydroperoxydes est obtenue pendant les deux premières heures. L'évolution suivante est périodique et homothétique aux quantités initialement présentes. Les hydroperoxydes sont globalement plus concentrés dans le compartiment supérieur sauf dans les

premières qui suivent la montée en température. Pour chaque jour de production, un régime stationnaire est obtenu et reproduit à l'identique. Il est contrôlé uniquement par les conditions d'oxygénation. L'étape de refroidissement en fin de journée permet l'accumulation des hydroperoxydes. Le rôle du compartiment inférieur est minime.

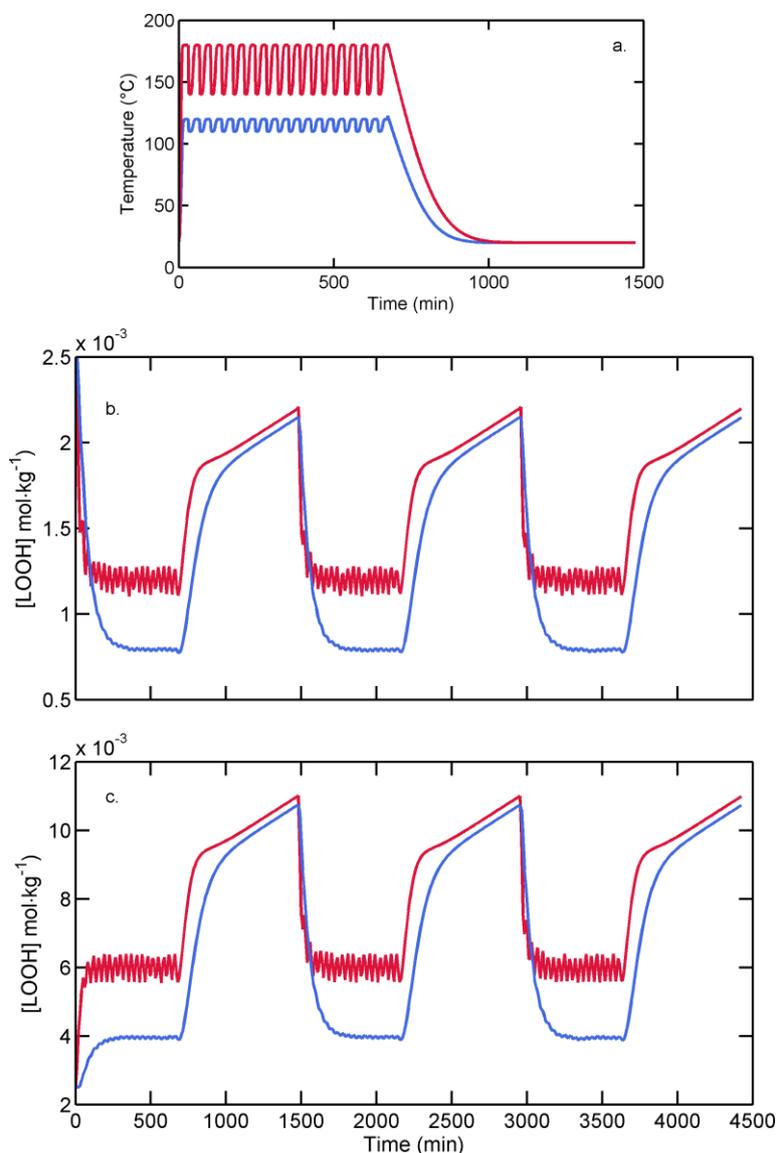


Figure 5.41 : Evolution de (a) la température au-dessus et sous la résistance lors d'un cycle complet de friture, (b) la concentration en hydroperoxyde dans le cas du scénario iii et (c) du scénario iv.

Malgré la très grande complexité du mécanisme d'oxydation, de son activation, de l'écoulement anisotherme, des comportements réguliers et prévisibles sont obtenus. La décomposition des hydroperoxydes contrôle la production de tous les composés secondaires : composés volatils, polymères, autres composés polaires mais n'affecte pas leur production. La température est le facteur le plus important avec la composition en acides gras. La réaction globale reste toutefois contrôlée par la

cinétique de dissolution de l'oxygène. Les résultats de cette partie permettent de considérer un grand nombre de phénomènes couplés pour des designs, des stratégies de conduite (oxygénation, échauffement, composition et renouvellement de l'huile) variées.

Bilan sur la décomposition des hydroperoxydes en conditions hétérogènes

Une formulation Lagrangienne de la réaction de décomposition est proposée. Elle permet d'exprimer la vitesse de réaction en fonction de la vitesse de l'écoulement (voir Eq. 5.11). Sur la base d'une hypothèse de stationnarité de l'écoulement, le profil de concentration des hydroperoxydes a été simulé pour différentes distributions initiales des hydroperoxydes reproduisant soit les conditions de production, soit des conditions permettant de tester l'efficacité du mélange dans le bain. Au regard des temps de recirculation dans le bain très court devant les demi-vies des hydroperoxydes, la dispersion des hydroperoxydes obéit aux mêmes règles que la dispersion des particules de fluide. Tout gradient près de la surface est dispersé en moins d'une minute. Un gradient vertical dans le plan médian conduit à une distribution bimodale (advection à la fois vers le haut et le bas) avant de se dissiper pendant la même durée. Seule la dispersion au travers de la thermocline (résistance électrique) requiert des durées supérieures à la demi-vie des hydroperoxydes. Dans la pratique, les hydroperoxydes produits à la surface sont décomposés avant de pouvoir être accumulés dans la partie inférieure. Une concentration plus élevée dans la zone stagnante n'est donc possible que lors de la chauffe d'huile préalablement oxydée.

L'hypothèse de stationnarité du processus de décomposition, processus aléatoire dépendant uniquement de la température mais pas du temps, permet d'exprimer le taux de décomposition en fonction des taux de décomposition partiels à une température donnée. Le temps de séjour à chaque température permet de calculer le taux global indépendamment de l'ordre de visite des différentes régions et de la distribution initiale considérée (voir Eq. 5.14). Ce mode de calcul (exact) permet de proposer des modèles simplifiés variés (compartiments) et de prévoir les conséquences d'évolutions arbitraires de la température.

5.4. Écoulement forcé et libre en cours de friture et lors du retrait

L'huile s'écoule dans le produit et le long de la surface soit de manière forcée en présence d'une force induite par le couplage entre les transferts de chaleur et de matière, soit de manière libre entraînée par son propre poids.

Les conditions thermodynamiques rencontrées en cours de friture ne se prêtent pas aisément à une étude directe in situ de l'écoulement transfert d'huile. Il est notamment difficile d'accéder :

- à l'imagerie des phases gaz condensables ou non (continues ou dispersées sous la forme de bulles),
- à la répartition de l'écoulement entre la surface (écoulement tangentiel) et les parties internes (écoulement normal dans la croûte),
- à l'échange croisé des populations d'huile entre celles déjà présentes après l'étape de pré-friture ou de friture et celles qui pénètrent dans le produit au cours du refroidissement.

Cette partie se propose de fournir des compléments mécanistiques à la description globale du processus physique d'imprégnation en huile et d'égouttage.

5.4.1. Les biais d'observation liés à l'écoulement anisotherme de l'huile à la surface du produit

Lors du retrait du produit du bain, l'huile est rapidement refroidie et s'écoule le long de la croûte à une température plus chaude que l'ambiance de remise à température. Un phénomène similaire se passe dans le produit quand l'huile extérieure est absorbée en cours de friture au sein de régions à des températures plus froides, le plus souvent inférieures à la température d'ébullition de l'eau. La contraction de l'huile lors de son refroidissement complique l'analyse des mécanismes après friture et au cours de l'étape de remise en température : non seulement il n'y a pas d'équivalence entre bilan volumique (concept de saturation) et bilan de matière, mais la répartition de l'huile entre la surface et la croûte peut en être affectée significativement. L'effet sur l'épaisseur du film d'huile sur un produit réel (frite) a été particulièrement observé expérimentalement. L'huile est, dans les produits congelés, particulièrement concentrée dans les parties internes alors qu'elle ressort spontanément quand le produit est réchauffé (observable par exemple sous microscope avec un faisceau lumineux qui chauffe progressivement sa surface). L'Eq. (5.14) présente l'évolution du volume spécifique β_{oil} de l'huile de tournesol en fonction de la température et son application numérique d'après Bouchon and Pyle (2005b) :

$$\beta_{oil} = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial V_{oil}}{\partial T_K} \right)_p = \frac{1}{-0.64T_K + 1101.1} \quad (5.14)$$

où V_{oil} est le volume d'huile et T_K la température en Kelvin

L'huile se contracte approximativement de 3.5% tous les 50°C. Ainsi entre la température de l'huile en cours de friture (180°C) et à température ambiante lors de l'observation le volume spécifique de l'huile diminue de 11%.

Le phénomène de contraction thermique et les artefacts expérimentaux qu'il entraîne sont résumés sur la Figure 5.42. Un écoulement le long d'une surface à porosité ouverte peut s'accompagner d'un amincissement bien supérieur du fait d'un entraînement capillaire très rapide à l'intérieur du produit indépendamment de tout gradient de pression capillaire ou de pression totale. La variation de l'épaisseur d'un film d'huile au cours du refroidissement est représentée sur la Figure 5.42a avec une interprétation à l'échelle cellulaire sur la Figure 5.42b. Le modèle de percolation de Vauvre et al. (2015) est utilisé pour reconstruire le volume et la longueur des segments connectés au sein d'un tissu parenchymateux de pomme de terre en fonction du taux d'endommagement d . Il est important de remarquer à ce stade qu'un endommagement supérieur à 1/3 (seuil de percolation) permet une connectivité à grande échelle des cellules, comme montré sur l'encart de la Figure 5.42. La longueur moyenne du réseau percolant passe de 189 μm à 1441 μm quand le taux d'endommagement passe de 0.15 à 0.45. La valeur de 1/3 est imposée par l'organisation en nid d'abeilles des cellules : une cellule repose sur trois autres cellules. La Figure 5.42a suppose une épaisseur initiale du film d'huile avant contraction thermique de 350 μm (voir § 2.3.3.1.2).

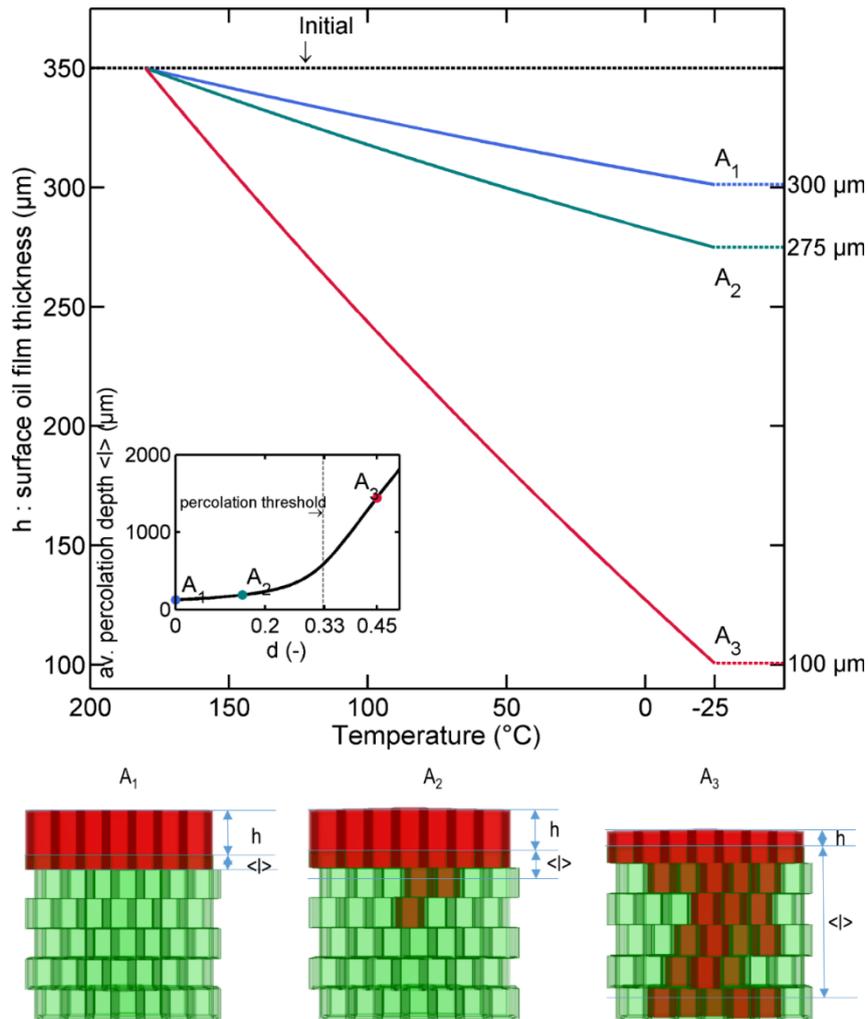


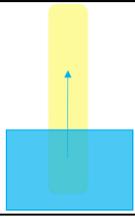
Figure 5.42 : Evolution de l'épaisseur du film d'huile au cours du refroidissement pour trois structures cellulaires A_1 ($d=0$), A_2 ($d=0.15$), et A_3 ($d=0.45$).

Cette description rapide et quelque peu simplifiée du phénomène de contraction met en évidence deux artefacts communs à de nombreuses études :

- une partie de l'huile présente à la surface du produit lors de son retrait est transférée dans la croûte ou les parties plus profondes quand le produit est observé à basse température ; même s'il s'agit d'un phénomène qui accompagne l'évolution du produit réel il tend à surestimer l'égouttage du produit au regard de l'épaisseur de film de surface (dont l'épaisseur peut être même nulle sans égouttage) ;
- la reconstruction de l'épaisseur du film d'huile au moment du retrait du produit à partir de la distribution de l'huile à froid requiert soit de connaître le taux d'endommagement, soit de connaître la longueur moyenne du réseau percolant.

Le Tableau 5.8 résume les trois grands résultats obtenus concernant les écoulements forcés et libres en cours de friture et au moment du retrait.

Tableau 5.8 : Résumé des résultats obtenus et biais associés

Case	Static study after cooling	Dynamic study on impermeable sample	Mecanistic study
Configuration			
Observed oil	Par-frying oil, finish-frying oil, post-frying oil	Post-frying oil	Finish-frying oil
Oil location	Surface, crust (corner, edge, face), core	Surface	Core
Condition	Isotherm	Anisotherme from 140°C to 25°C	Anisotherme
Results	Oil mass balance, oil location	Dripping kinetics, oil film thickness	Mecanisms of oil uptake during immersion stage
Bias	Oil thermal contraction	Impermeable sample, low roughness	
Part	§ 5.4.2	§ 5.4.3	§ 5.4.4

Comment interpréter les résultats d'imprégnation et d'égouttage présentés, et les replacer dans les conditions réelles

Les résultats présentés dans la partie § 5.4.2).utilisent une méthode de bilan (méthode statique) après dissection pour quantifier l'huile qui a pénétré profondément dans le produit à des étapes précoces ou antérieures de l'étape d'immersion (voir dans ce cas, la contraction thermique affecte peu la mesure locale car elle ne s'accompagne pas d'une redistribution de l'huile entre la surface libre et le contenu cellulaire.

L'écoulement anisotherme à la surface du produit lors de son retrait est présenté dans la partie 5.4.3 sur des surfaces imperméables (barreaux métalliques) ; les résultats sont présentés en prenant en compte le bilan de l'huile égouttée et de l'huile résiduelle encore accrochée au barreau.

L'image d'une imbibition unidimensionnelle comme exposée sur la Figure 5.42 est réductrice. L'existence d'écoulements tangentiels, parallèles à la surface exposée à l'huile, est démontrée dans la partie §5.4.4 pour des produits préfrits congelés. Le seuil de percolation associé est fortement réduit. Sous l'effet de forts gradients de pression de vapeur, l'huile peut circuler quasiment librement dans la totalité du volume du produit. Le volume d'huile imprégné dépend alors du gonflement du produit sous l'action de la vapeur (porosité dynamique). Le phénomène n'est pas directement observable mais a été quantifié via un bilan de matière détaillé.

5.4.2. Étude statique de la distribution de l'huile dans le produit

L'huile des produits frits a pénétré dans le produit à des étapes différentes : préfriture, imbibition forcée en cours de friture, imbibition forcée (contraction thermique, condensation de la vapeur) ou spontanée au cours de la remise en température. Les volumes accessibles sont distribués de manière très hétérogène dans un produit de type frite : coins et arêtes plus déshydratés et déformés par les contraintes hydriques, faces parallèles de la croûte avec une structure cellulaire préservée, espaces intercellulaires ouverts dynamiques par la circulation de la vapeur (produits congelés).

L'étude statique a visé à quantifier la distribution de l'huile entre les différents compartiments et l'origine de son transfert (endogène, pénétrée pendant l'étape d'immersion ou lors du refroidissement). Les différentes populations d'huile ont été marquées à l'aide de colorants hydrophobes présentant une faible absorption par les parois cellulaires et l'amidon. Les colorants peuvent être utilisés pour localiser l'huile et quantifier les teneurs relatives de chacune des populations. L'extraction totale des colorants étant impossible, il n'est pas possible d'obtenir des mesures fiables de la teneur en huile indépendante des teneurs en eau résiduelle. Des mesures locales sur microéchantillons ont été réalisées par analyse DSC. Les mesures sont particulièrement précises et fiables mais elles ne sont pas spécifiques d'une population d'huile en particulier (huile de préfriture, huile de friture de finition). Par ailleurs, l'homogénéisation mathématique des mesures locales requiert une validation macroscopique globale.

5.4.2.1. Observation qualitative de la distribution de l'huile bleue et rouge après refroidissement du produit frit

La production à l'échelle industrielle de pommes de terre préfrites congelées comprend différentes opérations unitaires avant sa distribution chez consommateurs : pelage, découpe, blanchiment, préfriture, congélation et stockage. Chez le consommateur, le produit est frit une dernière fois avant sa consommation (friture de finition). La structure du produit et/ou sa teneur en eau et/ou sa teneur en huile sont ainsi modifiées à chaque étape.

5.4.2.1.1. Etat de l'eau dans le produit en cours d'immersion

Les cinétiques de température locale (à cœur, à une extrémité et à la surface) des échantillons G* (frite préfrite congelée préalablement décongelée deux heures) et E* (frite préfrite congelée) dans un bain d'huile à 180°C sont présentées sur la Figure 5.43. Dans le cas du produit G*, l'extrémité du produit atteint démarre de 10°C puis dépasse la température de 100°C en $36 \text{ s} \pm 10.1 \text{ s}$. Elle atteint environ 120°C après 3 minutes d'immersion. Le cœur démarre à la même température initiale (~10°C) et atteint 100°C en $57.1 \text{ s} \pm 6.2 \text{ s}$. Elle se maintient à 100°C (évaporation de l'eau à cœur) après 200s. Dans le cas du produit initialement congelé, la température de surface atteint 0°C en $0.85 \text{ s} \pm 0.7 \text{ s}$ puis

100°C en $28 \text{ s} \pm 6.5 \text{ s}$. Elle se stabilise vers 160°C (quasi-plateau). La température à l'extrémité de la frite (plus exactement à 5 mm de profondeur depuis une extrémité) est retardée comparativement la température à la surface du produit. Elle atteint 0°C en $2.25 \text{ s} \pm 0.85 \text{ s}$ puis 100°C en $45.4 \text{ s} \pm 11.2 \text{ s}$. La variation de température ralentie au-dessus de 100°C mais contrairement à la température à la surface, un quasi-plateau n'est pas observé. Au bout de 200 secondes, la température atteint environ 140°C. La variation de température à cœur est très différente. De la glace persiste pendant $35.9 \text{ s} \pm 7.9 \text{ s}$ puis la température se stabilise à 100°C en $91.9 \text{ s} \pm 12.8 \text{ s}$ (évaporation de l'eau liquide).

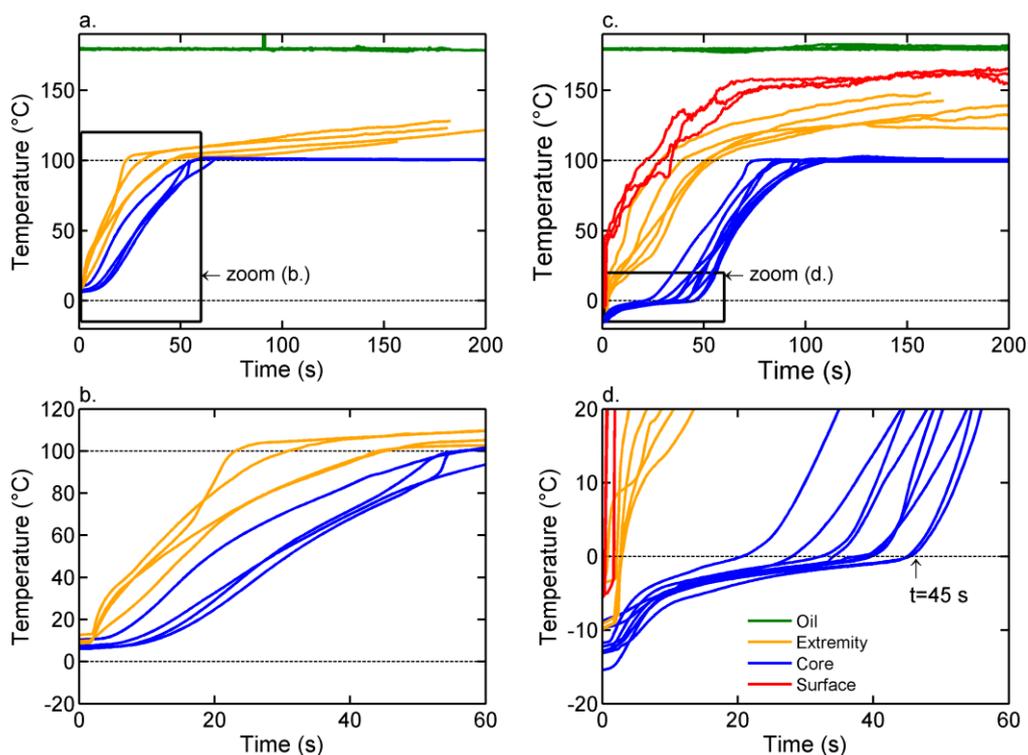


Figure 5.43 : Cinétiques de températures à différentes positions d'une frite préfrite congelée en cours de friture à 180°C pendant 200 secondes (a) et détail sur la température à cœur pendant la première minute de friture (b)

L'ensemble des durées pour atteindre 0°C puis 100°C sont résumées dans le Tableau 5.9. Du fait des résistances aux transferts de chaleur, la coexistence d'eau sous trois formes (glace, liquide et vapeur) est possible à différentes localisations dans le produit congelé.

Tableau 5.9 : Durée pour atteindre 0°C et 100°C selon la position dans le produit.

Location	Time to reach 0°C (s)		Time to reach 100°C (s)	
	Frozen	Thawed	Frozen	Thawed
Surface	0.85 ± 0.7	-	28 ± 6.5	n.d.
Extremity	2.25 ± 0.85	-	45.4 ± 11.2	36.1 ± 10.7
Core	35.9 ± 7.9	-	91.9 ± 12.8	57.1 ± 6.2

Les données du Tableau 5.9 qui concernent les échantillons E* et G* sont transposables pour les autres échantillons de géométries similaires (épaisseur de 9 mm, longueur de 7 cm environ). Le Tableau

5.10 résume les états de l'eau effectivement observés (Figure 5.43) ou estimés (pour géométries et des états initiaux comparables) dans les différents échantillons de produits frits. Les produits B-F* sont susceptibles de contenir la glace durant les premières dizaines de secondes d'immersion dans le bain d'huile à 180°C.

Tableau 5.10 : Etat de l'eau à cœur en cours d'immersion selon l'état initial du produit (voir § 4.1.1 pour l'identification des échantillons).

Sample	Water state (core region)			
	0 s	30 s	60 s	120 s
A	Liquid			
B	Frozen		Liquid	
C	Frozen		Liquid	
D	Frozen		Liquid	
E	Frozen		Liquid	
E*	Frozen		Liquid	
F*	Frozen	Liquid		
G*	Liquid			

Du fait de la succession des bains de friture (1 min dans le bain d'huile bleue puis 4 min dans le bain d'huile rouge), on appelle « huile bleue » (marquée par le bleu Soudan) l'huile rentrée dans le produit durant la première minute de friture. L'huile « rouge » (marquée par le rouge Soudan) marque aussi bien l'huile qui a pénétré dans le produit que l'huile qui a adhéré dans le produit et qui s'est retrouvée intégrée dans la croûte après contraction thermique (voir Figure 5.42). Seule la distribution de l'huile bleue est non-ambigüe quant à son origine car il s'agit d'une huile utilisée que pendant les premières dizaines de secondes de l'étape d'immersion.

5.4.2.1.2. Imagerie de la distribution de l'huile rouge et bleue

L'effet des différentes étapes du procédé (voir Tableau 4.1) sur la localisation finale de l'huile dans les produits après la friture de finition est présenté ici. Une coupe longitudinale a ensuite été effectuée pour imager un plan à l'intérieur du produit. La séparation des régions contenant de l'huile bleue, de l'huile rouge et celles n'en contenant pas a été réalisée par un partitionnement en k-moyenne des pixels des images (convertie du système colorimétrique RGB vers le système colorimétrique complémentaire CMY).

Des images composites en fausses couleurs de coupes longitudinales de frites présentant les zones d'imprégnation en huiles après la friture de finition et un lavage à l'éther de pétrole sont assemblées sur la Figure 5.44. Les encarts en haut à droite présentent les images originales. Le lavage à l'éther de pétrole permet de limiter autant que possible le déplacement artefact d'huile de la surface vers l'intérieur du produit au moment de la découpe. Du fait de la méthode de marquage, la coloration bleue provient uniquement d'une éventuelle imprégnation pendant la première minute de friture. La coloration

rouge provient de la prise d'huile au moment du retrait définitif du bain (par imbibition forcée ou contraction thermique de l'huile) ainsi que d'une coloration par réaction de Maillard. Des échantillons A...G* issus des différents traitements présentés Figure 4.1 ont été imagés.

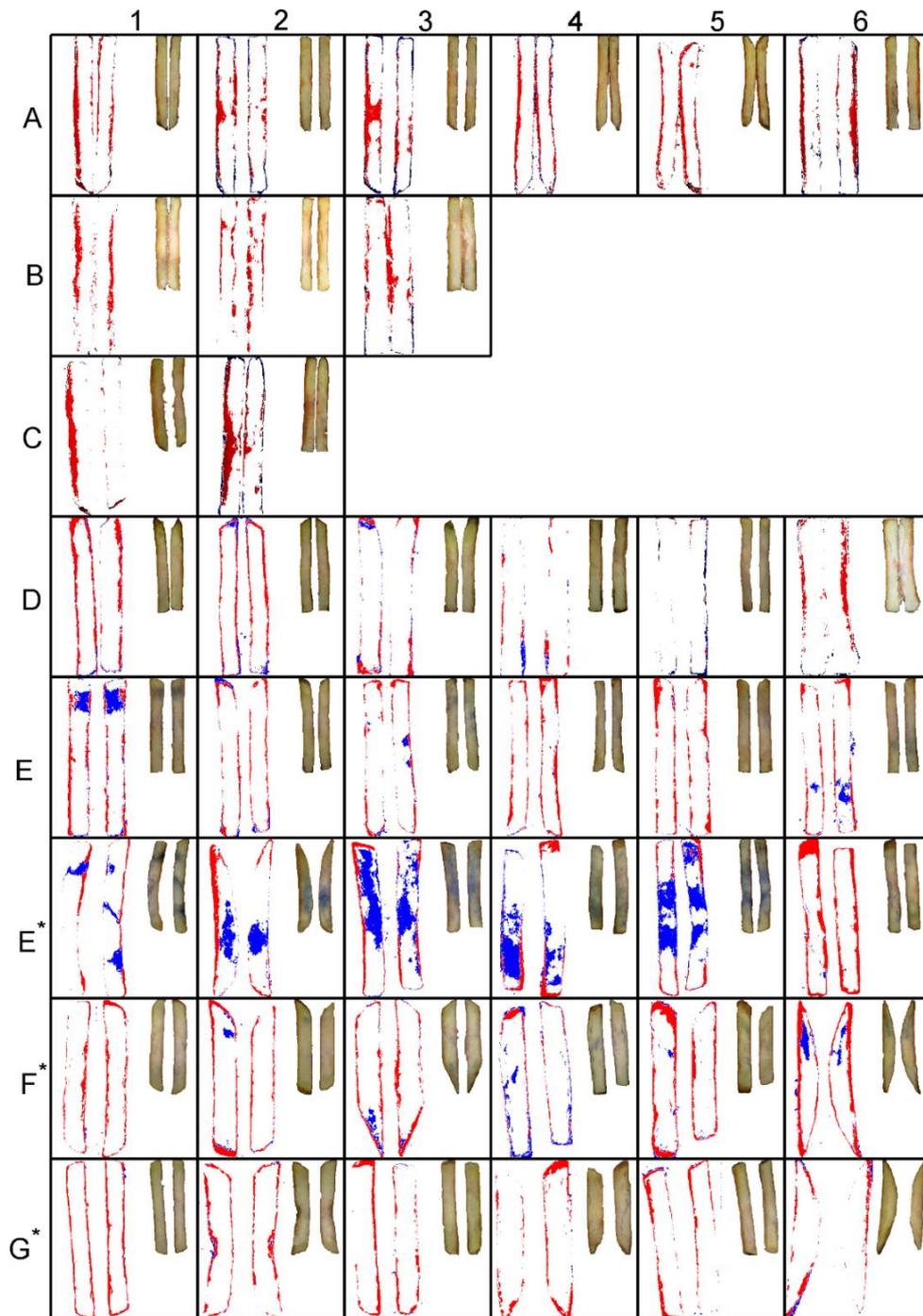


Figure 5.44 : Masques des huiles bleues et rouges après la friture de finition, égouttage vertical et lavage dans l'éther de pétrole pour les échantillons A...G* (entre deux et six répétitions présentées).

Etat initial du produit avant friture de finition : A (frais), B (congelé), C (congelé, stocké), D (pré-frit, congelé), E (pré-frit, congelé, stocké à l'échelle laboratoire), E* (pré-frit, congelé, stocké à l'échelle industrielle), F* (pré-frit, congelé, stocké, réchauffé dix minutes avant la friture de finition), G* (pré-frit, congelé, stocké à, réchauffé deux heures avant la friture de finition).

- **Huile de la croûte**

La présence d'huile rouge dans la croûte est systématique dans tous les échantillons. Cette huile correspond à l'huile qui ne s'est pas égouttée au moment du retrait, a migré dans la croûte du produit et qui n'a pas été lavée par l'éther de pétrole. Les fines zones bleues observables le long de la croûte sont des artefacts dus à des phénomènes d'ombrages interprétées comme du bleu sombre (le seuil de détection du cyan présenté dans le § 4.13 ne permet pas de s'en affranchir). L'échantillon B-3 illustre ce phénomène.

- **Huile à cœur**

De l'huile bleue imprégnée profondément au cœur du produit sont du seul fait des produits E (pré-frits congelés et stockés à l'échelle laboratoire), E* (pré-frits congelés et stockés à l'échelle industrielle) et F* (pré-frits congelés et stockés à l'échelle industrielle et réchauffés dix minutes avant friture de finition). Les étapes de pré-friture, congélation et stockage semblent donc nécessaires pour observer une imprégnation à cœur. Les surfaces imprégnées par l'huile bleue sont plus petites dans le cas des échantillons E comparativement aux échantillons E*. Le produit E a été stocké trois jours en subissant des variations de températures comprises entre -20°C et 4°C tandis que le produit E* a été conservé plusieurs semaines. Un temps de stockage significatif augmenterait la probabilité d'obtenir une imprégnation à cœur dans les produits pré-frits congelés.

Cependant un état congelé est également nécessaire (échantillons E, E* et F*) en début de friture et un réchauffage préalable suffisant pour décongeler le produit (cas de G*) permet de prévenir l'imprégnation en huile.

La présence d'huile rouge à cœur n'est presque jamais observée et correspond, quand c'est le cas, à des artefacts dus à l'étalement d'huile au moment de la découpe (voir par exemple l'échantillon A-3).

La prise d'huile à cœur en cours de friture n'a cependant pas un caractère systématique et les profils d'imprégnation sont variables. Le Tableau 5.11 résume le nombre d'échantillons où une imprégnation à cœur en cours de friture a été observée. Dans le cas du produit pré-frit congelé à l'échelle industrielle (E*), le phénomène a été observé dans 75% des échantillons. Les échantillons analogues reproduits à l'échelle du laboratoire ne présentent une imprégnation à cœur que dans 53% des cas.

Tableau 5.11 : Occurrence du phénomène d'imprégnation à cœur en cours de friture selon l'état initial du produit avant la friture de finition.

Sample	Number of sample	Frequency of occurrence of blue oil imbibition	Comments
A	11	0 %	-
B	10	0 %	-
C	5	0 %	-
D	12	0 %	-
E	15	53 %	Oil distribution more located and less intense
E*	83	75 %	Variable distribution from large and intense oil spot to small spot
F*	8	50 %	Oil distribution more located and less intense
G*	7	0 %	-

La localisation de l'huile à l'intérieur du produit est elle-même est aléatoire. Différents motifs d'imprégnation peuvent ainsi être observés. Le produit E*-2 présente une zone d'imprégnation aussi large que le produit située en son centre tandis la zone d'imprégnation couvre toute une moitié du produit E*-3. Plusieurs régions isolées peuvent également être observées dans les produits sous forme de larges tâches (échantillon E*-5) ou de manière plus localisée (produit E*-1).

5.4.2.1.3. Identification des défauts et des chemins de percolation aux grandes échelles

La variabilité des zones d'imbibition est à mettre en relation avec la variabilité des chemins de percolations dans le produit provenant de défaut dans le produit. En effets, les transformations hydro-thermiques du procédé industriel de fabrication (pré-friture, congélation et stockage) sont associées à un endommagement de ma structure du produit. La pré-friture (typiquement 185°C pendant 30 secondes) commence à déshydrater la surface du produit (apparition d'une croûte très fine) (Vauvre et al., 2014). La congélation provoque l'apparition de cristaux de glace qui peuvent endommager la microstructure dans l'ensemble de la pomme de terre. L'endommagement cellulaire est amplifié dès qu'une variation de 1°C est observée au cours du stockage à l'état congelé (Ullah et al., 2014). De même, la friture de finition achève de former une croûte rigide et épaisse et l'action des forces pression exercées par l'ébullition sur la croûte provoque le déchirement entre la croûte (rigide à l'état vitreux) et le cœur (déformable à l'état caoutchoutique) (Vauvre et al., 2014).

- **Observations des défauts à grande échelle**

Des défauts à grande échelle sont responsables des profils d'imprégnation à cœur. Ils sont provoqués par des ruptures durant la friture de finition. La Figure 5.45 présente des coupes longitudinales dans des pommes de terre pré-frites congelées. La structure cellulaire paraît encore

indemne et la croûte est peu développée et solidaire avec le cœur du produit. Aucune cavité n'est observable. (Figure 5.45b).

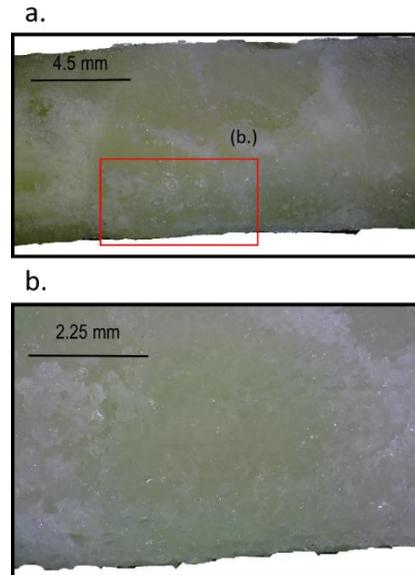


Figure 5.45 : Observation en réflexion (vraies couleurs) d'une frite préfrite congelée (E*) avant friture de finition (a) et détail de l'encart (b).

La Figure 5.46 présente des coupes transversales dans trois frites préfrites congelées (a,b et c) après cinq minutes de friture de finition à 180°C. La croûte est ici plus développée (~0.7 mm d'épaisseur). Différents niveaux de dommages sont observables :

- une structure peu endommagée : cohésion croûte/cœur maintenue, pas de déchirement ou de cavité observé (Figure 5.46a) ;
- cavité à cœur non connectée à la surface du produit (Figure 5.46a) ;
- dommages importants : larges cavités entre la croûte et le cœur, déchirement de la surface jusqu'au cœur du produit (Figure 5.46b,c).

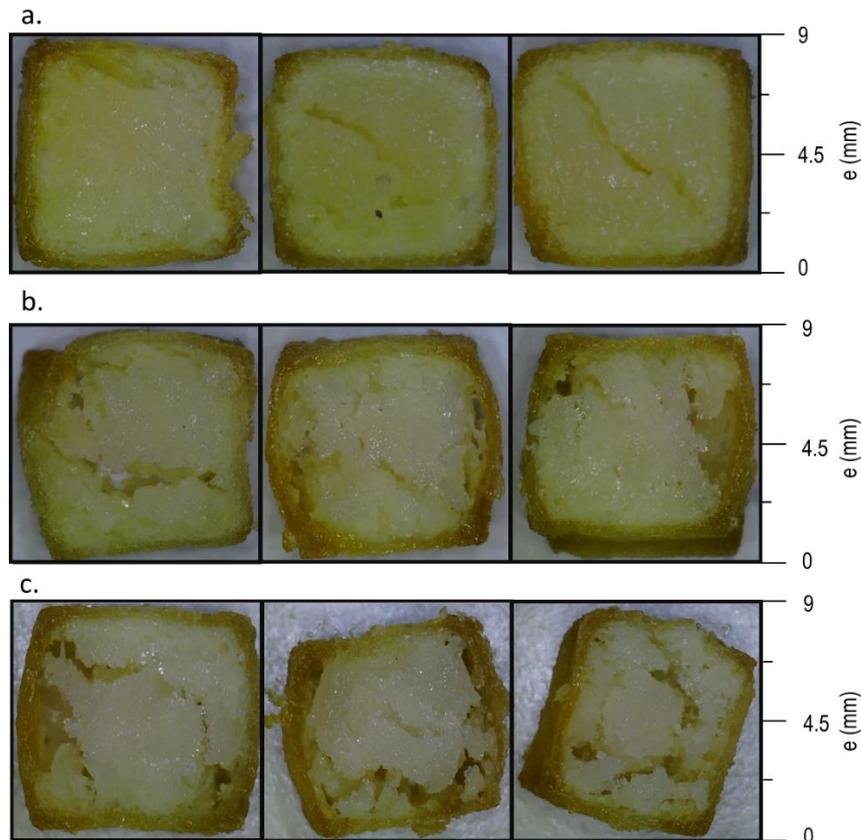


Figure 5.46 : Observation en réflexion (vraies couleurs) de coupes transversales dans trois échantillons E* (a,b et c) (friture de finition sans colorant).

La variabilité des dommages dans un produit explique la variabilité de l'imprégnation à cœur dans les produits préfrits congelés.

- **Observations des chemins de percolation à cœur**

La Figure 5.47 présente des images microscopiques d'une frite préfrite congelée après cinq minutes de friture de finition ($t_1 = 0$ min, $t_2 = 1$ min, $t_3 = 4$ min). De larges cavités entre la croûte et le cœur sont observables ainsi que des fractures profondément jusqu'à cœur. Comme observé sur la Figure 5.44, l'huile rouge est cantonnée à la croûte (quelques couches cellulaires) tandis que deux larges régions imbibées par l'huile bleue sont observées à cœur. Contrairement aux cellules de la croûte très

déshydratées, les cellules à cœur semblent encore riches en eau (Figure 5.47f). De fait, à cœur, l'huile ne se trouve pas dans les cellules mais autour des cellules (voir Figure 5.47c).

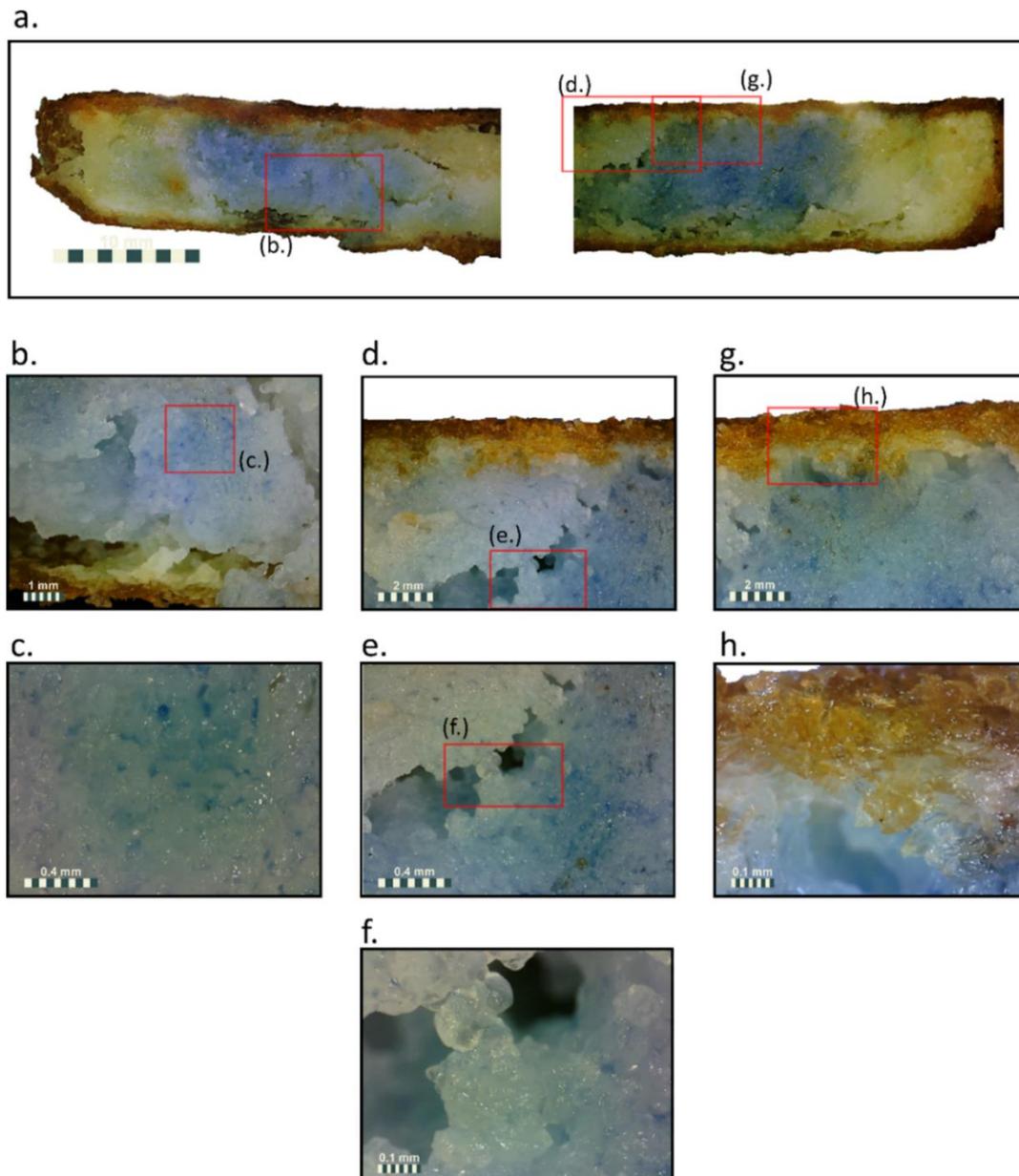


Figure 5.47 : Détail de la localisation de l'huile au sein d'un échantillon E* (marquage : $t_1 = 0$ min, $t_2 = 1$ min et $t_3 = 4$ min).

La Figure 5.48 présente les chemins de percolations de l'huile bleue observés dans l'échantillon E*-1 (voir Figure 5.44) par un microscope digital en mode réflexion ainsi que par la reconstruction des teneurs en huile locale (méthodologie combinant la calorimétrie différentielle et l'analyse de l'intensité de la composante cyan du système colorimétrique CMY, voir § 4.2.10). Trois chemins majeurs de percolation en profondeur sont mis en évidence et présentent deux motifs différents. Le chemin de percolation observé sur la Figure 5.48b,f présente un point d'entrée au niveau de la croûte clairement mis en évidence par une teneur en huile importante (~ 0.15) et très localisée. La tache d'huile bleue

traverse ensuite complètement le produit via une fracture. Le point d'entrée du chemin de percolation observé sur la Figure 5.48c,g n'est pas visible sur la coupe réalisée. Le chemin de percolation est relativement fin et suit une fracture de part et d'autre du produit. Aucun dégât n'est clairement visible sur la Figure 5.48d,h et la tache d'huile est plus diffuse et moins orientée que les chemins de percolations précédemment décrits. Ce motif peut témoigner de la formation d'une large cavité à cœur dans laquelle l'huile peut s'écouler orientation spécifique. L'imagerie quantitative pour cet échantillon estime, dans les régions imbibées par l'huile bleue, une teneur en huile moyenne de 0.0499 kg d'huile par kg de solide.

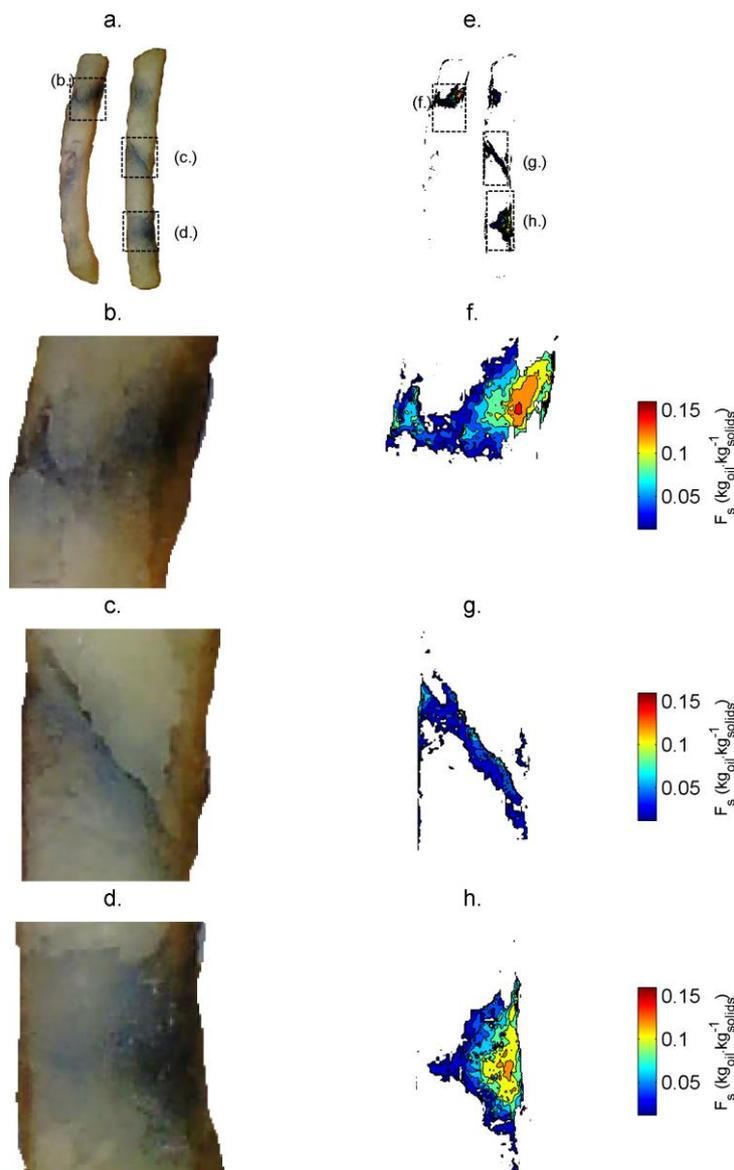


Figure 5.48 : Observations des chemins de percolations à cœur de l'échantillon E* -1 par réflexion (a-d) images reconstruites de la distribution de l'huile bleue selon sa concentration en base solide (e-h).

5.4.2.2. Quantification locale des teneurs et huiles totales et spécifiques

Il est généralement accepté que l'huile remplace l'eau dans les cellules. Aucune hypothèse de la sorte n'a été utilisée dans cette étude et un bilan complet massique dans un référentiel relatif à la phase solide a été préféré. Les grands types de résultats obtenus selon la méthodologie employée sont présentés sur la Figure 5.49. Le bilan est obtenu par dissection des différents compartiments (coins, arêtes, face, cœur huileux et cœur non huileux), appariement des régions similaires et analyse sur microéchantillons préalablement homogénéisés. Une dissection complète (cinq compartiments, cinq mesures d'huile et d'eau totales) a été réalisée sur trois frites préfrites congelées après cinq minutes de friture de finition à 180°C. Les valeurs locales ont été comparées avec les valeurs moyennes obtenues par Soxhlet sur des populations de frites (masse de 30 g). Il s'agissait notamment de confirmer la fermeture du bilan de matière sur produit entier à partir de la détermination des fractions massiques de chacun des compartiments et des mesures locales associées. Il est important de souligner que le produit a été standardisé au maximum : frites issues d'un même lot et de même longueur. Les populations d'huiles ont aussi été distinguées selon leurs origines. Tout d'abord, une partie de l'huile est représentée par l'huile initiale provenant de la préfriture à l'échelle industrielle. Même si une partie de cette huile est échangée en cours de friture, une fraction persiste et se retrouve ensuite mélangée à l'huile de la friture de finition. L'huile bleue représente l'huile rentrée en cours de friture tandis que l'huile rouge représente l'huile rentrée en post-immersion (imbibition forcée et/ou contraction thermique de l'huile).

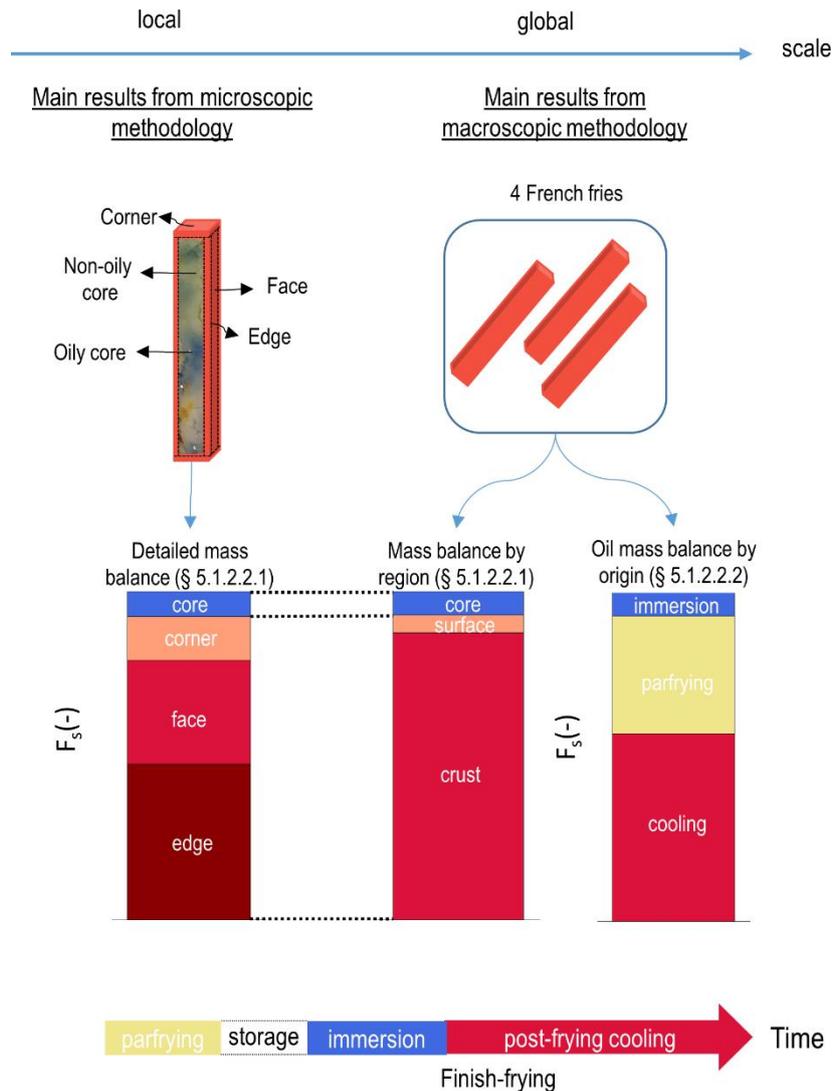


Figure 5.49 : Résultats et bilan de matières réalisées dans cette étude.

5.4.2.2.1. Distribution de l'huile totale entre les compartiments

Les compositions à l'échelle des plus petits compartiments (coins, arêtes, faces, cœur huileux et cœur non huileux) ont été déterminées à partir des compartiments disséqués.

Le Tableau 5.12 présente les fractions massiques ($\frac{m^k}{m^{product}}$) des différents compartiments mineurs pour une frite de 7 cm de long et 0.9 cm d'épaisseur, où m^k est la masse du compartiment k et $m^{product}$ la masse totale du produit. Les coins de frites représentent 8% de la masse totale d'une frite. Pour des frites de longueurs 7 cm, les arêtes et les faces sont les principaux constituants de la croûte (environ 26% et 19% de la masse totale du produit respectivement). Il faut noter que pour des frites plus petites les coins peuvent devenir des compartiments significatifs. Le cœur est composé principalement

d'un cœur non huileux (~35% de la masse totale du produit frit) et d'un cœur imprégné en huile (~12%). Les écarts type des fractions massiques dans des compartiments du cœur sont importants et montrent la grande variabilité des surfaces imprégnées à cœur (voir Figure 5.44).

Tableau 5.12 : Fractions massiques des différents compartiments d'une frite.

Compartiment	Compartiment index	Mass fraction ($kg \cdot kg_{product}^{-1}$)
Corner	1	0.0791±0.0134
Edge	2	0.2598±0.0911
Face	3	0.1945±0.0894
Oily core	4	0.1268±0.1219
Non-oily core	5	0.3471±0.1235

La Figure 5.50 présente les compositions en huile et en eau des différents compartiments d'une frite. Les résultats sont exprimés en kg d'huile par kg de solide dans le compartiment considéré. Les compartiments constitutifs de la croûte sont les plus riches en huile et les plus déshydratés. Plus précisément, les coins sont les compartiments les plus riches huiles ($F_s^{corner} = 0.37 \pm 0.15$) devant les arêtes et les faces de teneurs en huiles équivalentes (~0.3). Le cœur bleu (imprégné par l'huile en cours de friture) a une teneur en huile de 0.04 ± 0.015 . Du côté des teneurs en eau, les coins sont les compartiments les plus déshydratés devant les arêtes et les faces. Les cœurs huileux et non huileux ont des teneurs en eau encore élevées et comparables (~2). Le cœur possède donc la particularité de contenir de l'huile et une forte quantité d'eau (observation à rapprocher de la Figure 5.47c,f)

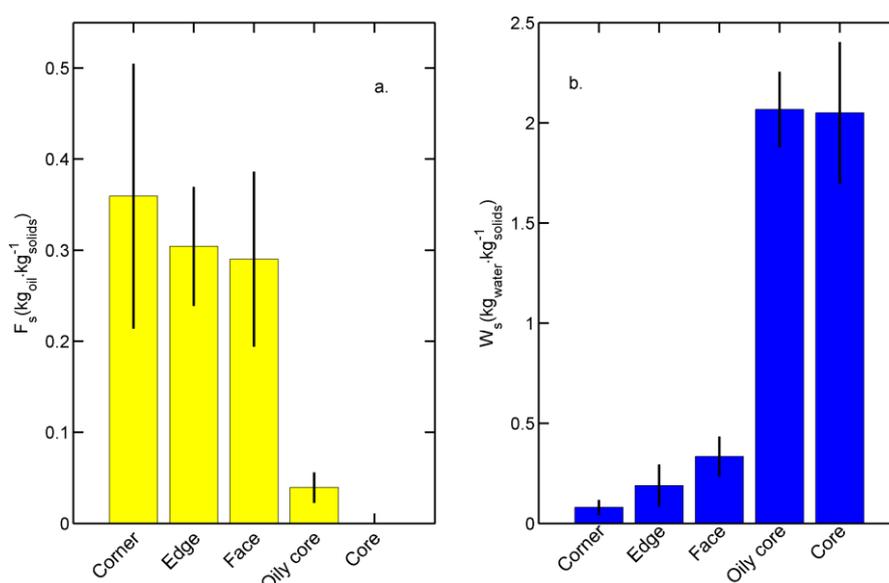


Figure 5.50 : Teneur en huile (a) et en eau (b) des compartiments d'une frite préfrite congelée après 5 minutes de friture à 180°C (sans lavage à l'éther de pétrole)

La composition totale de chaque compartiment est présentée sur la Figure 5.51.

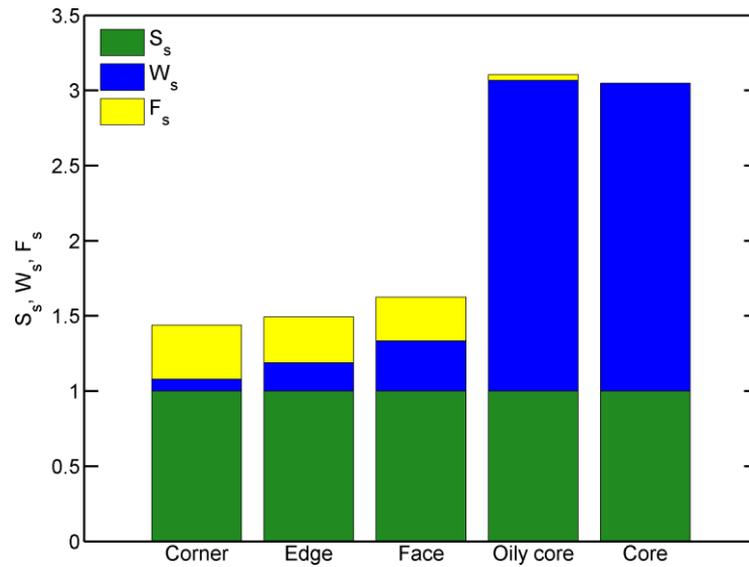


Figure 5.51 : Bilan de matière complet (solide, eau, huile) par compartiment exprimé en base solide

L'homogénéisation permettant d'estimer les compositions en huile et en eau totales est réalisée en sommant les produits des teneurs en huile (F_s^k) et en eau (W_s^k) dans les compartiments k (1..5) considérés

par la fraction massique $\frac{m^k}{m^{product}}$:

$$\begin{cases} F_S^{product} = \frac{1}{m^{product}} \sum_{k=1}^5 (F_S^k m^k) \\ W_S^{product} = \frac{1}{m^{product}} \sum_{k=1}^5 (W_S^k m^k) \end{cases} \quad (5.15)$$

où $F_S^{product}$ et $W_S^{product}$ sont les teneurs en huile et en eau dans le produit, respectivement. La somme des masses des compartiments k d'un même produit respecte $\sum m^k = m^{product}$

La Figure 5.52 présente le Pareto des teneurs en huiles des compartiments de la croûte. Les arêtes sont les compartiments principaux de stockage de l'huile de la croûte (environ 50%) devant les faces (35%) et les coins (15%).

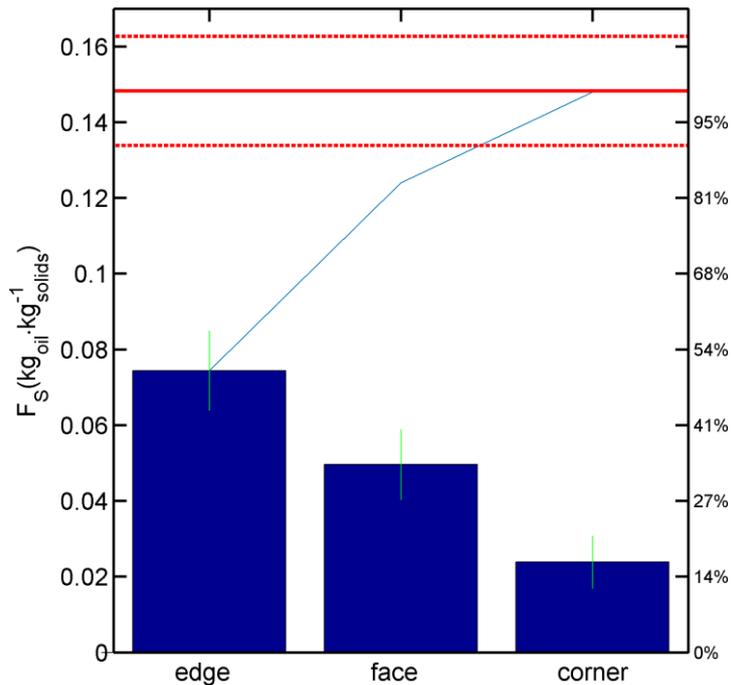


Figure 5.52 : Diagramme de Pareto de la distribution de la teneur en huile dans les compartiments de croûte (coins, arêtes et faces principales).

La ligne continue représente la teneur en huile moyenne de la croûte (référentiel produit total) et les lignes hachurées représentent l'intervalle de confiance.

L'homogénéisation à l'échelle du produit des résultats de la Figure 5.50 est présentée sur la Figure 5.53. Les teneurs en huile et en eau homogénéisées sont comparées aux teneurs mesurées par les méthodes de références (extraction Soxhlet pour l'huile et séchage à l'étuve pour la teneur en eau). La méthodologie par dissection, mesure DSC et homogénéisation par les fractions massiques des compartiments disséqués donne des teneurs en huile et en eau plus importantes et plus variables que celles mesurées par les méthodes de références. Il est important de rappeler que les mesures ont été réalisées sur des échantillons différents. En considérant la variabilité inter-échantillon et intra-échantillon, les mesures sont considérées comme étant non significativement différentes.

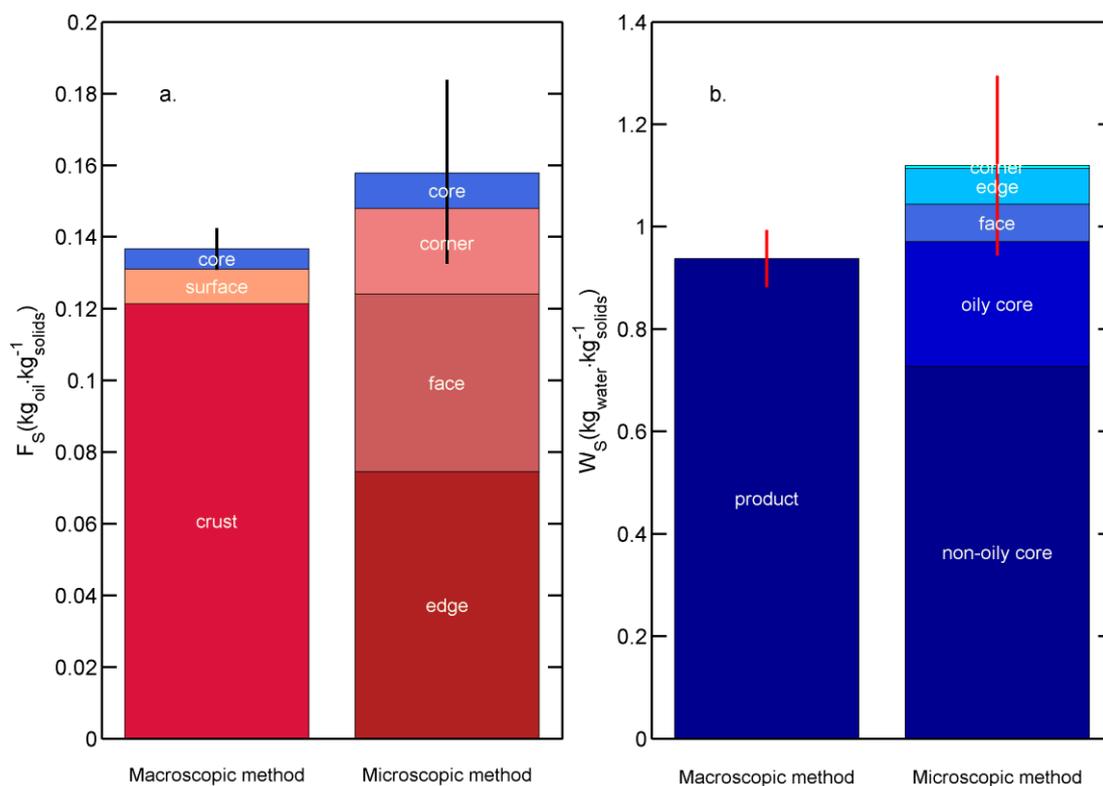


Figure 5.53 : Comparaison des mesures locales homogénéisées avec les mesures de référence macroscopique pour la teneur en huile (a) et en eau (b)

5.4.2.2.2. Quantification des huiles selon leurs origines

Trois populations d'huile peuvent être distinguées selon les instants auxquels elles pénètrent dans le produit frit. L'huile de préfriture non marquée provient de la préfriture à l'échelle industrielle. Une partie de cette huile quitte le produit durant la friture de finition mais une fraction persiste dans le produit final. L'huile bleue rentre en cours d'immersion durant la friture de finition. L'huile rouge pénètre dans le produit lors du retrait et du refroidissement. Le but de cette partie est de quantifier ces trois populations d'huiles. L'huile de préfriture est quantifiée par spectroscopie UV-vis sur les échantillons d'huiles extraits par Soxhlet. La concentration en rouge Soudan est mesurée dans le bain de friture et dans l'huile extraite. La concentration plus faible du marqueur dans l'huile extraite indique une dilution par l'huile initiale non marquée. Le rapport des concentrations donne le taux de dilution et permet de remonter à la concentration en huile de préfriture. La méthode par dissection et analyse calorimétrique ne permet pas de distinguer l'huile de préfriture et l'huile de la friture de finition (enthalpie et température de cristallisation trop proches). Elle est cependant utilisable pour quantifier l'huile bleue a priori non mélangée à l'huile de préfriture.

La Figure 5.54 présente la teneur en huile totale dans le produit et la quantification des différentes populations d'huile qui la compose selon les trois instants d'imprégnation : préfriture, étape

d'immersion et de retrait de la friture de finition. La teneur estimée en huile de préfriture est de $4.5 \cdot 10^{-2} \pm 6 \cdot 10^{-3}$ soit environ 32% de l'huile totale imprégnée dans le produit final. En considérant la teneur en huile initiale du produit avant préfriture de $7.8 \cdot 10^{-2} \pm 1.7 \cdot 10^{-2}$ (voir Tableau 4.2), 42% de l'huile de l'huile de préfriture est partie dans le bain de friture de finition. L'huile pénétrée durant la phase d'immersion a été quantifiée selon la méthode spectroscopique et la méthode calorimétrique. Les teneurs en huiles estimées sont respectivement de $5.6 \cdot 10^{-3} \pm 5.8 \cdot 10^{-3}$ et $9.9 \cdot 10^{-3} \pm 1.2 \cdot 10^{-2}$. L'huile pénétrée et/ou qui a adhééré au moment du retrait du bain de friture de finition est estimée à $8.3 \cdot 10^{-2} \pm 1.1 \cdot 10^{-2}$. Ainsi la teneur en huile finale proviendrait à 32% de la préfriture, entre 3 et 7% de l'étape d'immersion et 60% de l'étape de retrait (Figure 5.54b).

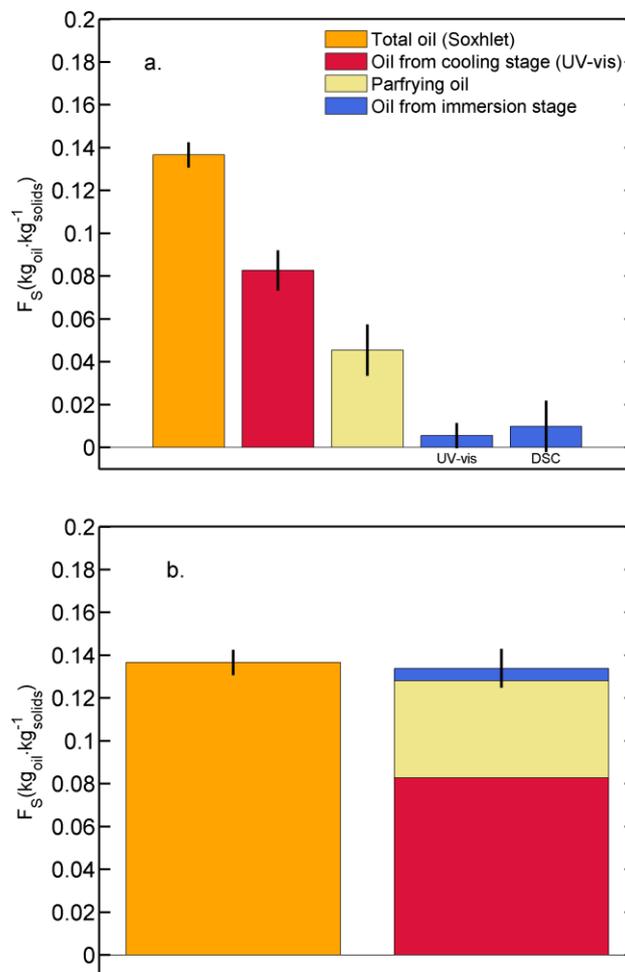


Figure 5.54 : Origine de l'huile pour une frite préfrite congelée après cinq minutes de friture de finition (code échantillon E*).

Bilan sur la distribution de l'huile dans une frite préfrite congelée après la friture de finition

L'huile imprégnée provient essentiellement de l'huile présente à la surface du produit lors de son retrait du dernier bain. L'huile est localisée dans les parties les plus déshydratées et présentant une porosité connectée avec la surface. Les méthodes de lavage et de dissection se complètent et fournissent une estimation de l'épaisseur du film d'huile minimum de 80 μm à 180°C permettant d'expliquer l'imprégnation observée. Il est important de noter que l'imprégnation n'est toutefois pas uniforme sur toute la surface, des différences significatives existent entre la ligne médiane des faces et les arrêtes mais peu de différences ont été observées entre l'extrémité retirée en premier du bain et l'autre.

Une autre population d'huile (dite bleue) pénètre à des stades beaucoup plus précoces dans les produits préfrits congelés. La quantité associée est faible et variable mais très significative du point de vue mécanistique. Elle met à jour un mécanisme d'imbibition forcé au sein du produit frit, inconnu avant les travaux de l'équipe et quantifié par ces travaux. Le gradient de pression totale peut être orienté par la présence de glace dans le produit. Il s'en suit un transfert très rapide le long des chemins de moindre résistance (de plus grande perméabilité).

5.4.3. Étude des écoulements de l'huile lors du retrait du produit : enduction, amincissement du film et goutte-à-goutte

L'écoulement de l'huile lors du retrait du produit a été étudié pour des barreaux métalliques qui permettent de supprimer de nombreux artefacts d'observations : pas de migration capillaire de l'huile, meilleur maintien en température de l'écoulement, rugosité faible et reproductible.

L'écoulement de l'huile le long du barreau a été étudié pour des barreaux verticaux de géométrie variée (voir Tableau 4.10) et retirés du bain d'huile à 140 °C à des vitesses comprises entre 4 cm^{-1} et 9 cm^{-1} . L'écoulement a été caractérisé par la vitesse de croissance des gouttes à l'extrémité du barreau, la masse d'huile égouttée et la masse résiduelle sur le barreau. Quarante-six cinétiques de formation de gouttes ont été imagées et quarante-trois masses d'huile égouttée ont été mesurées. Du fait du protocole retenu, seule l'évolution du film d'huile postérieure à son détachement du bain était observable (voir Figure 2.16). À partir de ce moment, le barreau est fixe et seule l'huile se déplace par rapport au barreau.

Un modèle physique couplé simulant l'écoulement et l'égouttage a été testé. Ce modèle est constitué d'une association originale d'un modèle d'enduction (voir § 2.3.3.1.2), d'un modèle d'écoulement libre sur plan incliné (voir § 2.3.3.1.1) et d'un modèle de décrochage de goutte (voir § 2.3.3.1.3). Les données expérimentales collectées dans cette étude sont essentiellement utilisées pour valider le modèle couplé et l'utilisation qui sera faite de ce modèle. Les différentes parties du modèle physique sont bien décrites dans la communauté de physique des interfaces et il a été adapté directement aux conditions expérimentales anisothermes et instationnaires.

Tableau 5.13 : Résumé des transferts de matières mis en jeu lors du retrait d'un échantillon imperméable d'un bain d'huile chaude

Mass transfer	Enduction	Thinning of a vertical film	Dripping
Cause	Relative motion of an immersed solid through oil-air interface	Free oil flow (gravity)	Solid-air discontinuity
Consequence	Oil film on the product surface	Oil film thinning	Drop growth and release

5.4.3.1. Observations dynamiques typiques de l'extrémité du barreau lors du retrait

L'extrémité inférieure du barreau est à la fois la dernière région de l'échantillon en contact avec le bain d'huile, la zone d'épaississement du film d'huile et la zone de formation et de décrochement des gouttes. Son observation renseigne sur des données d'entrées importantes pour la modélisation du phénomène d'égouttage.

- **Description de l'extrémité lors du retrait (enduction)**

L'extrémité d'un barreau cylindrique de 11 mm de diamètre a été imagée en cours de retrait, à une vitesse $v_e = 7.4 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ et à une fréquence de 90 Hz. La Figure 5.55 présente huit images à différents instants t_e durant le retrait (d'une durée totale $\tau_e = 1.08 \text{ s}$). Un film d'huile d'épaisseur constante est charrié lors du retrait. Le barreau s'enduit d'une mince couche d'huile au cours de la remontée. L'épaisseur semble constante le long du barreau. A l'instant où l'extrémité du barreau quitte le bain, un mince filet d'huile connecte encore le bain au barreau. Une compétition entre la gravité et la tension de surface partage l'huile : une fraction de l'huile retombe dans le bain tandis qu'une fraction adhère à l'extrémité du barreau.

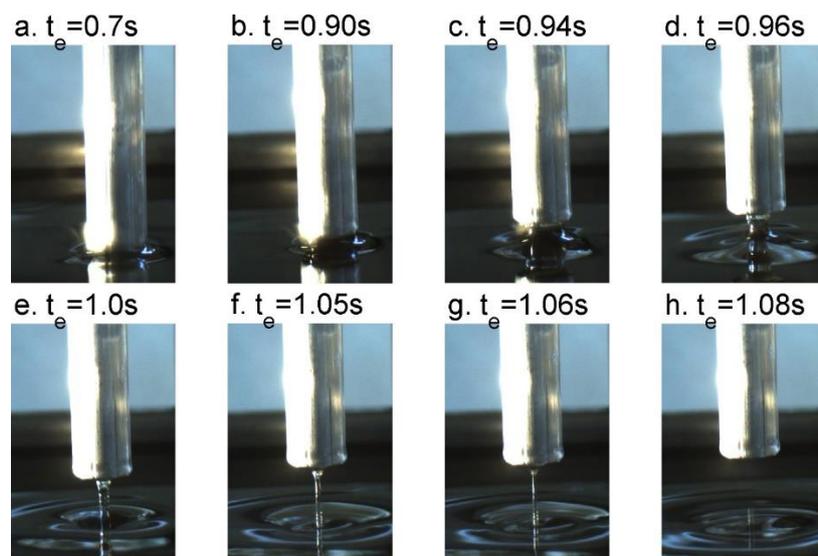


Figure 5.55 : Observation de l'extrémité d'un barreau de 11 mm de diamètre lors du retrait du bain de friture (fréquence d'acquisition des images : 90 Hz).

- **Description de l'extrémité lors de la formation et le décrochage d'une goutte**

La Figure 5.56 illustre la formation et le décrochage de la première goutte observable depuis un cylindre de 11 mm de diamètre maintenu verticalement. La goutte se forme et se décroche uniquement depuis la surface inférieure de l'échantillon (valable également pour différents rayons et pour les barreaux parallélépipédiques) en 1,41 s après le retrait de l'échantillon. Les cas d'un échantillon maintenu horizontalement ou incliné n'ont pas été observés. Le diamètre de la surface d'accroche est de 8 mm. L'écoulement gravitaire du film à la surface de l'échantillon approvisionne la goutte qui se remplit (Figure 5.56b). Un épaissement du film d'huile à l'extrémité du barreau indique que la cinétique d'écoulement libre et continu le long du barreau est plus rapide que les cinétiques de décrochage. L'extrémité se trouve alors enrobée d'huile. La goutte se comporte comme un réservoir qui se vide de manière discrète quand une masse d'huile critique est atteinte. La goutte commence à se déformer quand elle atteint cette masse critique dont le poids n'est pas équilibré par la tension de surface le long de zone d'accroche (Figure 5.56c). Elle s'allonge ensuite par un amincissement entre la zone d'accroche et l'extrémité de ma goutte (Figure 5.56d-f) et finit par se détacher sous forme d'une sphère principale et d'une sphère satellite (Figure 5.56g,h). Un mécanisme comparable a été décrit et modélisé par Yildirim et al. (2005) dans le cadre de formation de goutte depuis un capillaire.

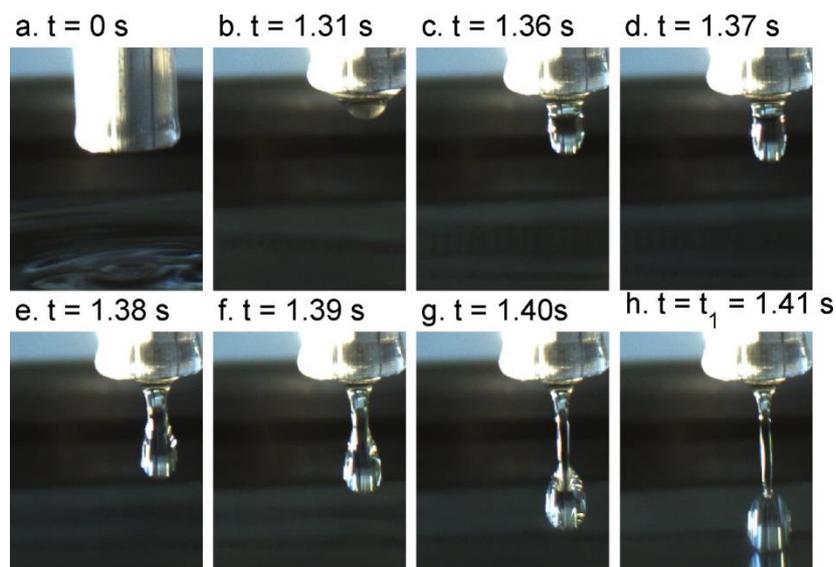


Figure 5.56 : Observation de la formation et du décrochement de la première goutte observable depuis un barreau cylindrique de 11 mm de diamètre.

La Figure 5.57 présente des images de la formation et du décrochage d'une goutte dans le cas d'un cylindre de 7 mm de diamètre. Dans ce cas, le rayon de la surface d'accroche de la goutte, r_{drop} , est limité par cette épaisseur et $r_{drop} = 3.5$ mm.

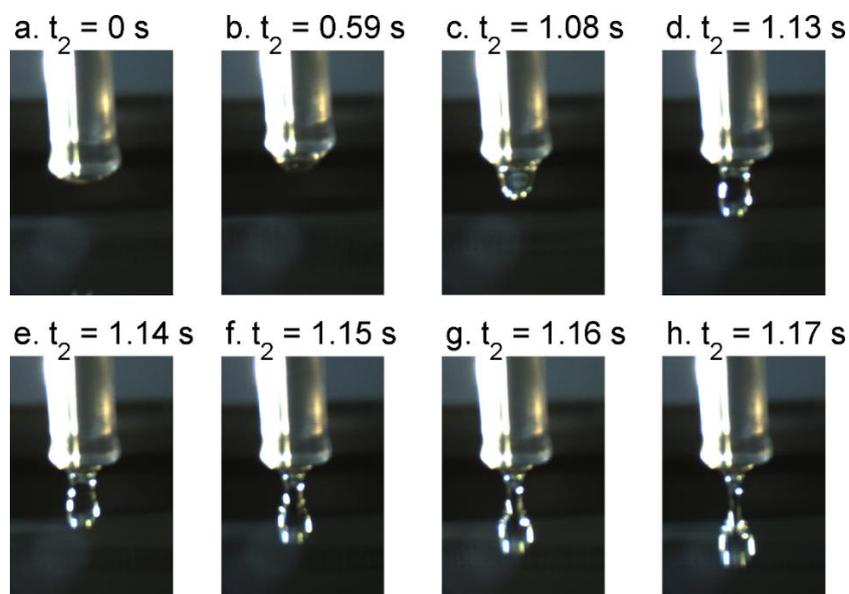


Figure 5.57 : Observation de la formation et du décrochement de la première goutte observable depuis un barreau cylindrique de 7 mm de diamètre.

Le Tableau 5.14 résume l'ensemble des données observées pour l'égouttage pendant 40 secondes de l'ensemble échantillons (cylindres, parallélépipèdes de différentes épaisseurs et longueurs, voir Tableau 4.10).

Tableau 5.14 : Résumé du nombre de site de formation et décrochage de goutte, rayon d'accroche des gouttes, temps de formation des gouttes t_i et nombre de gouttes n_{drop} observé durant 40 s d'égouttage

Observations	Value
Drop formation site	1
r_{drop}	from 3.5 to 4 mm
t_i	from 0.6 s to 36 s
n_{drop}	from 2 to 13

5.4.3.2. Modèle intégré d'égouttage consécutif à un écoulement libre d'huile

Les différents modèles constitutifs du modèle complet sont décrits dans la littérature mais ne sont pas directement utilisables pour simuler l'écoulement et l'égouttage dans les conditions du retrait du bain de friture. Le modèle de décrochage de goutte est décrit pour un état stationnaire (débit d'approvisionnement en huile constant) et isotherme. Un modèle d'écoulement libre instationnaire sur plan incliné (amincissement de Reynolds) et a donc été utilisé pour simuler l'écoulement le long du barreau métallique. Le modèle d'amincissement de Reynolds décrit cependant mal l'épaisseur initiale (épaisseur infinie à l'instant initial) et un modèle d'enduction permet de simuler différentes épaisseurs initiales de film selon la vitesse de retrait. Un modèle de refroidissement de l'échantillon après retrait a été déterminé et appliqué à l'ensemble des propriétés de l'huile contrôlant l'écoulement et l'égouttage : viscosité, densité et tension de surface. Les différentes composantes du modèle complet sont présentées et commentées dans cette partie.

5.4.3.2.1. Équations constitutives et exemples de prédictions

On s'intéresse aux équations constitutives d'un modèle qui décrit l'amincissement du film, l'approvisionnement et le décrochage des gouttes d'huile depuis un barreau de longueur L maintenu verticalement suite à une remontée à vitesse v_e depuis un bain d'huile à 140°C.

- **Présentation des équations constitutives**

L'ensemble des équations constitutives permet de décrire les transferts de chaleur et de matière durant le retrait et l'égouttage. Trois durées doivent être distinguées au cours du processus de retrait et d'égouttage et sont présentées sur la Figure 5.58 :

- Le temps de remontée $\tau_e = \frac{L}{v_e}$ durant laquelle le film d'huile à la surface du barreau est en contact et supportée par la surface du bain d'huile et s'enduit d'une épaisseur constante d'huile δ_0 (Eq. (2.16));
- Une période transitoire de mise en régime de l'écoulement $\tau_r \approx \frac{L\eta(\langle T_{oil}^{(t)} \rangle)}{\rho(\langle T_{oil}^{(t)} \rangle)g\delta_0^2}$ qui permet de passer d'un film d'épaisseur constante δ_0 à un profil d'épaisseur parabolique suivant une loi d'amincissement de Reynolds sur l'ensemble de l'échantillon avec $\langle T_{oil}^{(t)} \rangle$ la température moyenne du film d'huile durant τ_r ;
- La période de régime établi, τ_d durant laquelle l'amincissement du film approvisionne les gouttes qui se détachent de manière discrète.

Le modèle décrit l'écoulement et l'égouttage à partir du moment auquel l'échantillon quitte la surface du bain et que le film d'huile n'est plus supporté. Cet instant est identifié par t_0 .

À partir de t_0 , l'épaisseur du film d'huile obéit à la loi d'amincissement de Reynolds exprimée ici en conditions anisothermes :

$$\frac{\partial \delta(t, z)}{\partial t} = -\frac{1}{2} \sqrt{\frac{z}{2} \frac{\eta(\langle T_{oil}^{(t)} \rangle)}{\rho(\langle T_{oil}^{(t)} \rangle)g}} \frac{1}{(t - t_0)^{3/2}} \quad (5.16)$$

La goutte à l'extrémité du barreau de longueur L est alimentée par un débit global instationnaire, Q_g , consécutif à l'amincissement du film d'huile :

$$Q_g^{(t)} = P\rho(\langle T_{oil}^{(t)} \rangle) \frac{\delta^3(t, z=L)}{3\eta(\langle T_{oil}^{(t)} \rangle)} g\rho(\langle T_{oil}^{(t)} \rangle) \quad (5.17)$$

où P est le périmètre de la surface inférieure du barreau. La masse de la goutte i augmente selon Q_g pendant la durée $\tau_i = t_i - t_{i-1}$ jusqu'à atteindre une masse critique de décrochage M_r à l'instant t_i :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dM_{droplet}}{dt} = Q_g^{(t)} \text{ si } M_{droplet} < M_r \\ M_r^{(\tau_i, t)} = \frac{2\pi r_{drop} \gamma(\langle T_{oil}^{(t)} \rangle)}{g} + k\gamma(\langle T_{oil}^{(t)} \rangle) \rho(\langle T_{oil}^{(t)} \rangle) \tau_i^{(-3/4)} \end{array} \right. \quad (5.18)$$

En plus de coupler un écoulement instationnaire alimentant une goutte, l'originalité du modèle est de considérer ce phénomène dans les conditions anisothermes d'un retrait de produit d'un bain d'huile chaude vers une ambiance plus froide. La densité, la viscosité dynamique et la tension de surface qui contrôlent l'écoulement et l'égouttage évoluent ainsi continuellement depuis le retrait.

Le transfert de chaleur a été modélisé en considérant un barreau d'aluminium (surface A_{alu} , volume V_{alu} , densité ρ_{alu} et capacité thermique massique $C_{P_{alu}}$) ayant une température de surface moyenne $\langle T_{\Sigma}^{(t)} \rangle$ et recouvert d'une épaisseur d'huile moyenne $\langle \delta(t) \rangle$ à la température $\langle T_{oil}^{(t)} \rangle$ et se refroidissant dans l'air à la température T_{∞} . Un flux de chaleur ϕ s'établit entre l'aluminium, le film d'huile et l'air. La chaleur est transportée par conduction entre la surface du barreau d'aluminium et la surface du film d'huile (conductivité thermique k_{oil}) puis par convection entre la surface du film d'huile et l'air (coefficient de transfert convectif h_{∞}). Le coefficient de transfert thermique global résultant de l'ensemble des résistances aux transferts est noté $\langle U \rangle$:

$$\left\{ \begin{array}{l} \phi = \frac{d\langle T_{\Sigma}^{(t)} \rangle}{dt} = \frac{A_{alu}}{V_{alu} \rho_{alu} C_{P_{alu}}} \langle U \rangle (\langle T_{\Sigma}^{(t)} \rangle - T_{\infty}^{(t)}) \\ \phi = \frac{\delta(t, z)}{k_{oil}} (\langle T_{\Sigma}^{(t)} \rangle - \langle T_{oil}^{(t)} \rangle) \\ \langle U \rangle = \frac{1}{L} \int_{z=0}^L \frac{1}{\frac{1}{h_{\infty}} + \frac{\langle \delta(t) \rangle}{k_{oil}}} dz \end{array} \right. \quad (5.19)$$

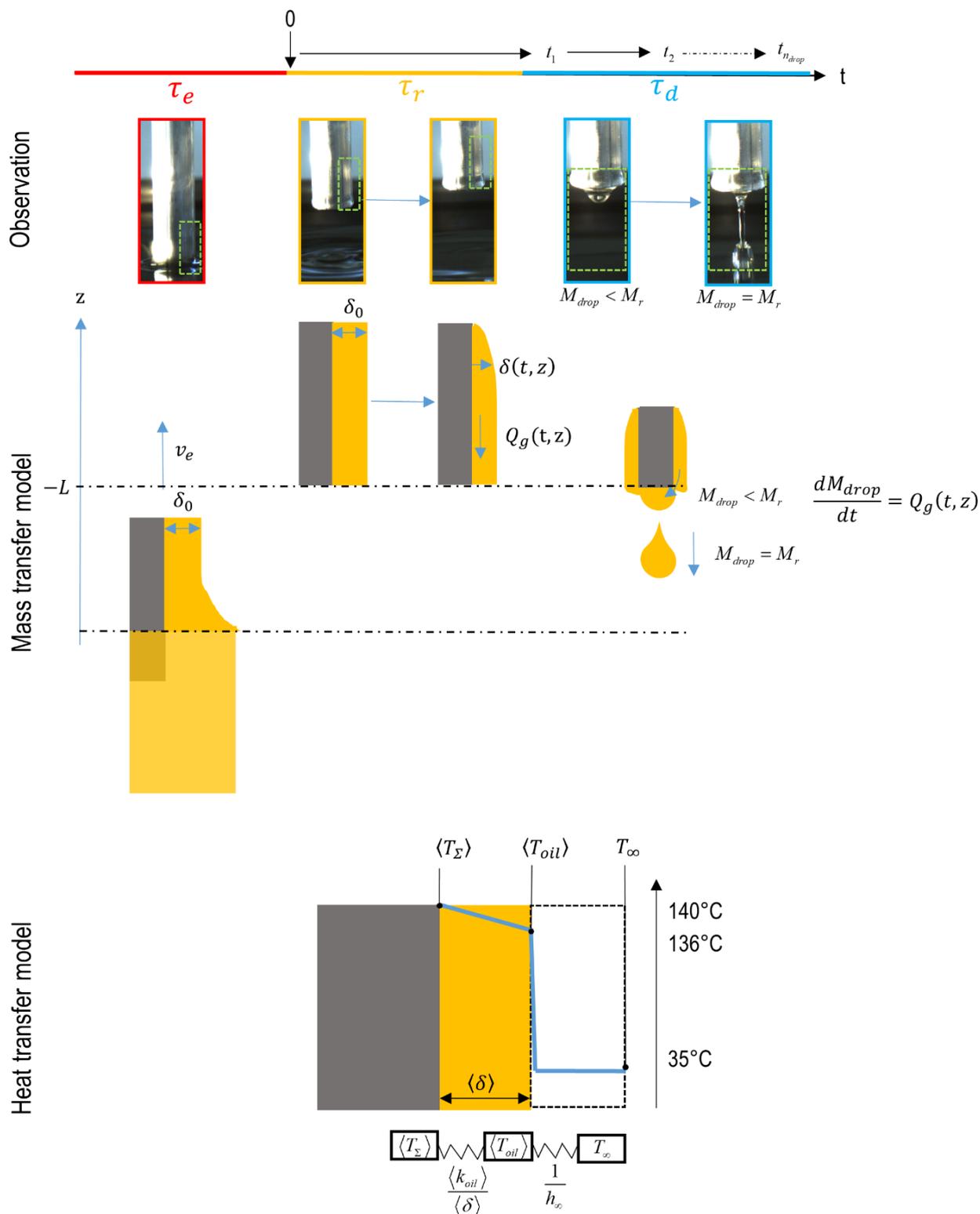


Figure 5.58 : Observations des transferts de matières lors du retrait, de l'écoulement et de l'égouttage et leurs modélisations

- **Exemples de prédiction pour un barreau cylindrique**

Les prédictions du modèle pour l'égouttage pendant 40 secondes d'un barreau cylindrique rayon $R = 0.55$ cm et de longueur $L = 8$ cm remonté verticalement d'un bain d'huile de tournesol à 140°C à une vitesse de $6.8 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ sont présentées dans cette partie. Les variables d'entrée du modèle sont résumées dans le Tableau 5.15. Le coefficient de transfert de chaleur global $\langle h_{eff} \rangle$ a été déterminé sur trois géométries différentes.

Tableau 5.15 : Paramètres d'entrées du modèle dans le cas d'un cylindre d'aluminium de 8 cm de longueur et 0.55 cm de rayon

Propriétés	Value	Eq. or Ref.
L (cm)	8	This work
R (cm)	0.55	This work
ρ_{alu} ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	2700	(Lide, 2009)
Cp_{alu} ($\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}$)	897	(NIST, 2017)
k_{oil} ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	0.165	(Rojas et al., 2013)
v_e ($\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$)	7.4	This work
τ_e (s)	1.08	This work
δ_0 (μm)	224	Eq. 2.16
$\langle h_{eff} \rangle$ ($\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$)	18.5	This work
r_{drop} (cm)	0.4	This work

La Figure 5.59 présente l'évolution de la température de l'huile et de la surface du barreau d'aluminium à partir de la sortie du bain d'huile. $\langle T_\Sigma \rangle$ et $\langle T_{oil} \rangle$ diminuent de manière exponentielle. L'écart maximal entre $\langle T_\Sigma \rangle$ et $\langle T_{oil} \rangle$ est de 2.5°C quand l'épaisseur du film d'huile est maximale à l'instant t_0 ($\delta_0 = 213 \mu\text{m}$) (Figure 5.59b). L'écart diminue ensuite à mesure que le film d'huile s'affine. Au bout de 40 secondes, la température de l'huile est de 126°C environ.

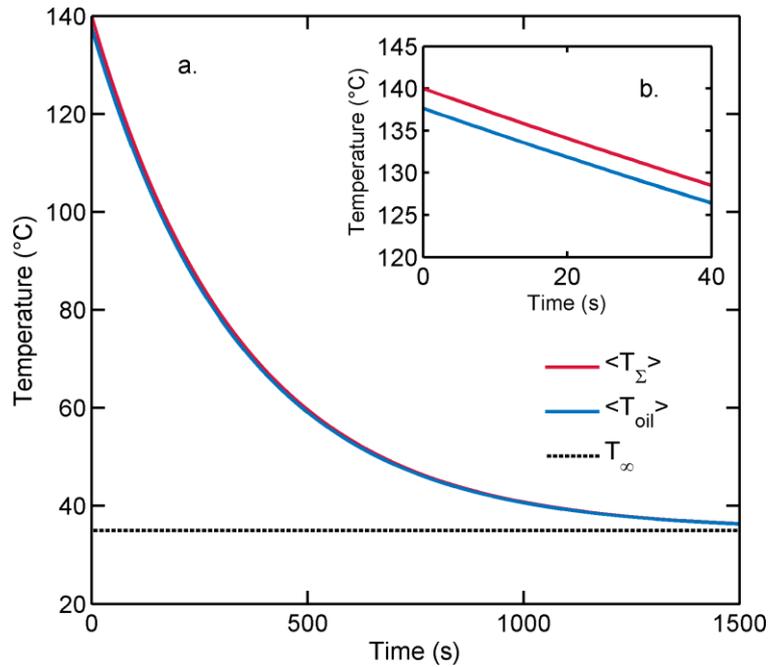


Figure 5.59 : Prédictions des températures de surface de l'échantillon et de l'huile au cours de son écoulement

La Figure 5.60 présente l'évolution de l'épaisseur du film et des débits Q_g durant les cent premières secondes d'égouttage à partir d'une épaisseur homogène initiale δ_0 de 224 μm . Le profil parabolique de l'épaisseur du film est bien reproduit (Figure 5.60a). L'épaisseur du film d'huile diminue brutalement durant les dix premières secondes de l'écoulement notamment à l'extrémité où l'épaisseur passe de 224 μm à 65 μm en dix secondes (Figure 5.60b). Le débit massique d'huile Q_g chute de même à mesure que le film s'amincit, passant de $2 \cdot 10^{-4} \text{ kg} \cdot \text{s}^{-1}$ initialement à $1 \cdot 10^{-7} \text{ kg} \cdot \text{s}^{-1}$ après 100 secondes.

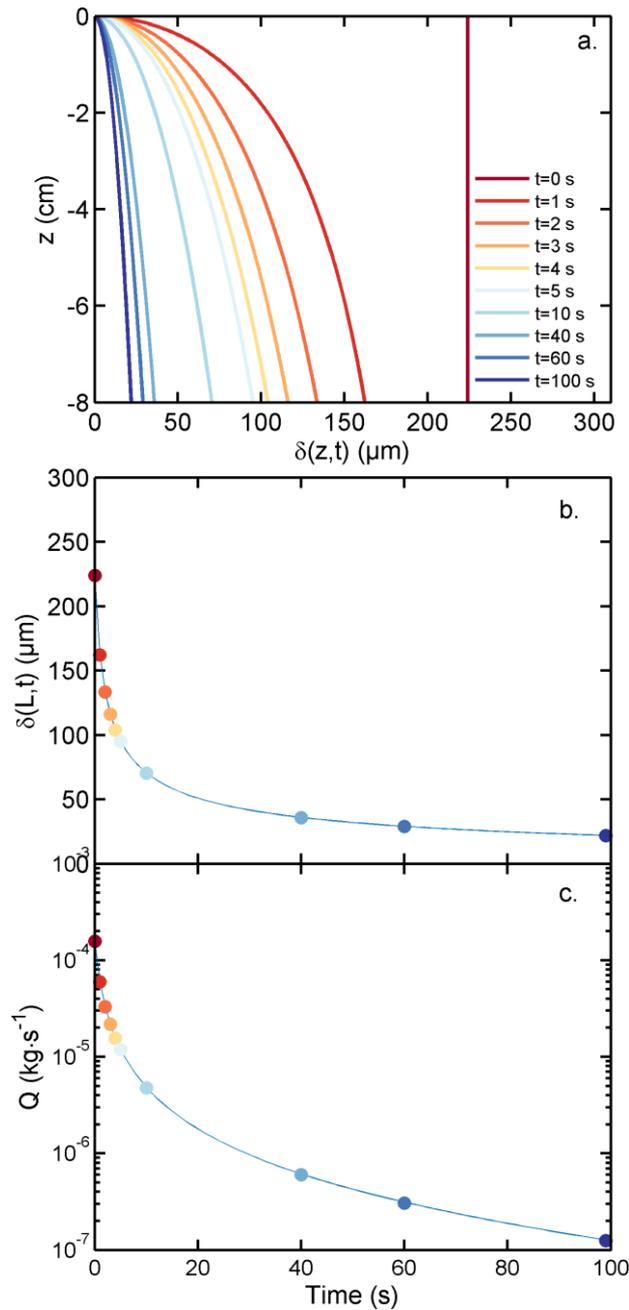


Figure 5.60 : Variations (a) de l'épaisseur du film le long de l'échantillon, (b) à l'extrémité de l'échantillon, (c) du débit massique d'huile.

L'influence de la température de l'huile sur les deux composantes $M_e^{(t)}$, $M_d^{(t)}$ et finalement sur la somme $M_r^{(t)}$ est présentée Figure 5.61. La composante $M_e^{(t)}$ ne dépend que de la tension de surface (Eq. 2.21) et pas du temps de formation de la goutte. Les faibles températures augmentent les masses d'équilibre des gouttes du fait de la plus grande formation de liaisons hydrogènes qui augmentent la tension de surface (Figure 5.61a). Entre 110 et 140°C, la composante d'équilibre est comprise entre 45 et 55 mg. La composante dynamique $M_d^{(t)}$ est très influencée par le temps de formation. Ainsi, à 140°C,

$M_d^{(0.1)} = 96$ mg tandis que $M_d^{(10)} = 3$ mg (Figure 5.61b). La masse critique de décrochage $M_r^{(t)}$ est donc très influencée par la température et la cinétique de formation de la goutte (Figure 5.61c)

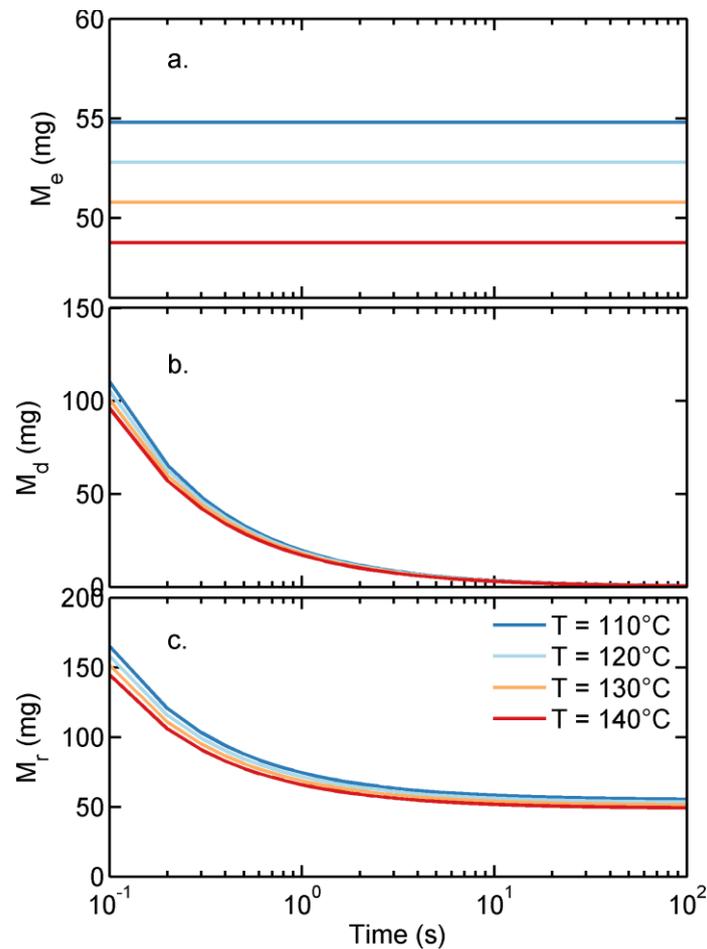


Figure 5.61 : Composante d'équilibre (a) et dynamique (b) de la masse de décrochage (c) d'une goutte en fonction du temps de formation à quatre températures

La Figure 5.62 présente le ratio $\frac{M_d^{(t)}}{M_r^{(t)}}$ en fonction du temps de formation à 140°C. Ce ratio indique l'importance de la composante dynamique dans la masse critique de décrochage. La composante dynamique est majoritaire en dessous de 0.2 seconde (>50% de la masse critique) et négligeable au-dessus de dix secondes (5% de la masse critique).

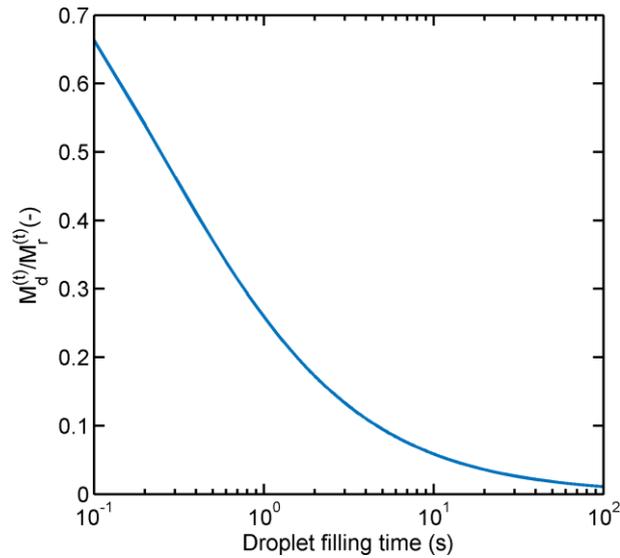


Figure 5.62 : Evolution du ratio $\frac{M_d^{(t)}}{M_r^{(t)}}$ en fonction du temps de formation d'une goutte à 140°C

La Figure 5.63 présente les cinétiques de remplissage et de décrochages des gouttes depuis le début du retrait. Six gouttes se décrochent en 20 secondes environ. Le temps décrochage de la première goutte, t_1 correspond au temps de mise en régime de l'écoulement τ_r (1.2 seconde) puis au temps de remplissage effectif de la goutte (0.5 seconde). La deuxième goutte est la plus lourde (83 mg) et celle qui se forme le plus rapidement (0.7 seconde). À mesure que film s'amincit et que le débit Q_g diminue (voir Figure 5.60a,c), le temps de formation des gouttes augmente et la composante dynamique M_d de la masse critique de décrochage diminue.

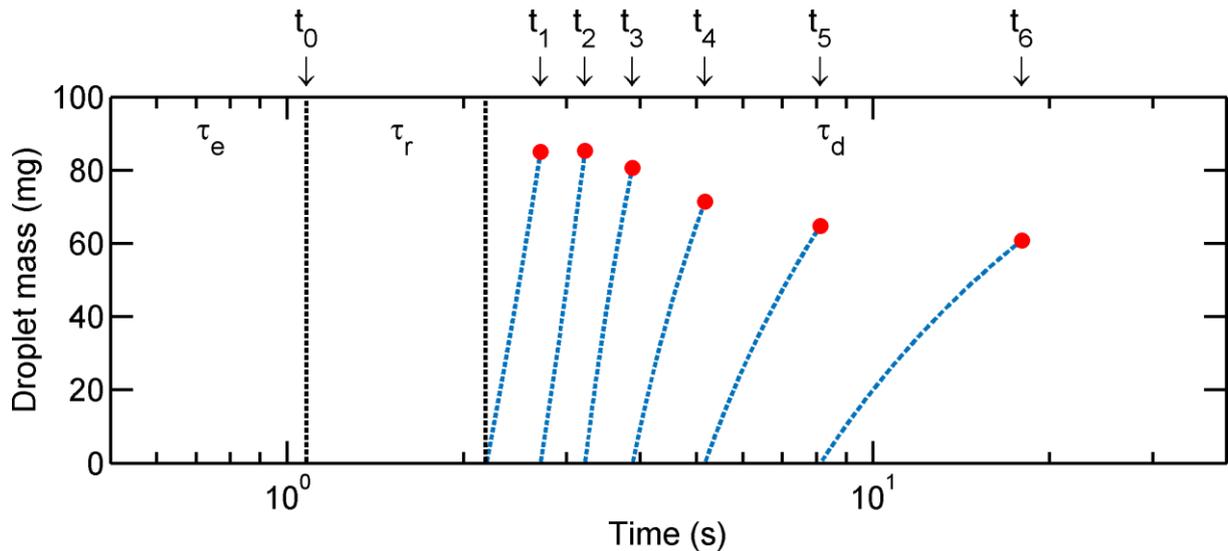


Figure 5.63 : Prédiction des cinétiques de remplissage et de décrochage des gouttes depuis le début du retrait du produit du bain d'huile

5.4.3.2.2. Validation du modèle pour une géométrie

Les prédictions du modèle sont confrontées aux mesures réalisées sur un cylindre de 8 cm de longueur et 7 mm de diamètres: températures, épaisseur de film, masse égouttée, débit d'écoulement.

- **Cinétiques de refroidissement de l'huile et de la surface de l'échantillon**

Les cinétiques de refroidissement mesurées et simulées de la surface de l'échantillon et du film d'huile sont présentées sur la Figure 5.64. La température a été simulée en conservant le même coefficient de transfert convectif h_{∞} . La température de surface est bien prédite. Un écart de température de 1°C maximal est prédit entre la surface du film d'huile et la surface de l'échantillon quand le film d'huile est assez épais. À mesure que le film d'huile s'affine, l'écart de température diminue.

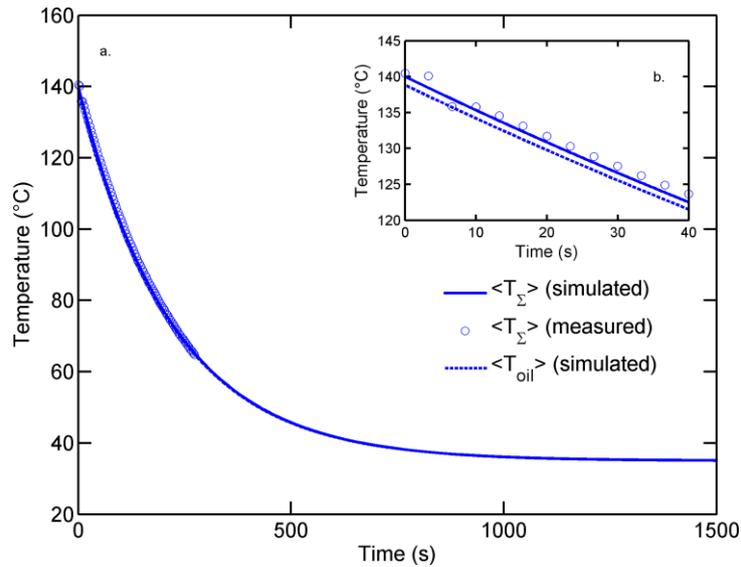


Figure 5.64 : Cinétique de température de l'huile et de surface durant l'égouttage

- Evolution de l'épaisseur du film d'huile

L'épaisseur initiale du film après le retrait du bain d'huile, δ_0 , a été estimée par le modèle de Landau-Levitch-Derjaguin (Eq (2.16)), valable pour des nombres capillaires supérieurs à 10^{-3} . Pour les vitesses de retrait observées (environ $6.8 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ pour ces échantillons, mesurées par imagerie rapide) l'épaisseur initiale est estimée à $213 \mu\text{m}$. Un bilan massique sur l'huile tenant compte de l'huile égouttée et de l'huile résiduelle à la surface du barreau a été réalisé. La masse d'huile résiduelle totale mesurée a été corrigée de la masse résiduelle posée sur l'extrémité supérieure à partir de l'Eq. 2.14 (épaisseur d'une flaque d'huile posée). Les valeurs estimées par le bilan massique sur les masses d'huiles égouttées et résiduelles sont comparées aux valeurs du modèle et résumées dans le Tableau 5.16.

Tableau 5.16 : Comparaison des épaisseurs de film, du nombre de gouttes et des masses d'huiles égouttées prédits par le modèle et mesurés

	Model	Measurement
$v_e \text{ (cm}\cdot\text{s}^{-1}\text{)}$	-	6.7 ± 0.1
$\delta_0 \text{ (}\mu\text{m)}$	213 ± 1	198
n_{drop}	4	4
Dripped oil (mg)	250	272 ± 15
$\langle \delta_{t=40\text{s}} \rangle \text{ (}\mu\text{m)}$	26	30

Le modèle reproduit correctement l'évolution de l'épaisseur du film de puis le retrait de l'échantillon jusqu'à son égouttage même si la masse d'huile égouttée prédite est légèrement inférieure à la masse d'huile mesurée.

L'évolution du débit massique Q_g d'huile déduit des masses d'huiles égouttées est comparée aux débits prédits par le modèle sur la Figure 5.65. Les tendances sont globalement bien reproduites, même si les débits estimés sont légèrement sous-estimés.

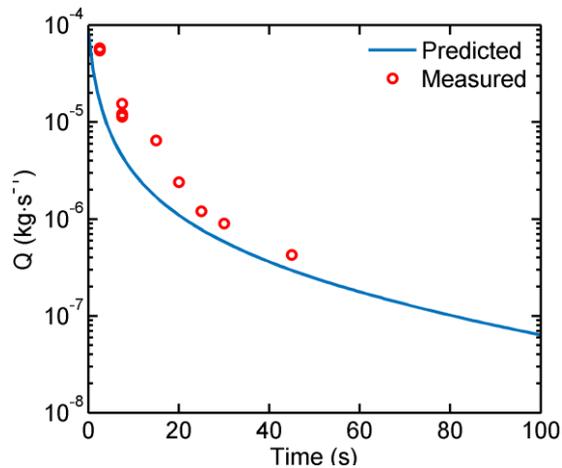


Figure 5.65 : Comparaison des débits d'huile Q_g prédits par le modèle et mesurés

- **Cinétique de formation et décrochage des gouttes**

La Figure 5.66 présente la comparaison des cinétiques de formations et de décrochage des gouttes depuis le retrait. La cinétique est globalement bien reconstruite. Comme résumé dans le Tableau 5.16, le bon nombre de gouttes (quatre) est prédit par le modèle et la masse de décrochage des gouttes est légèrement sous-estimée par le modèle.

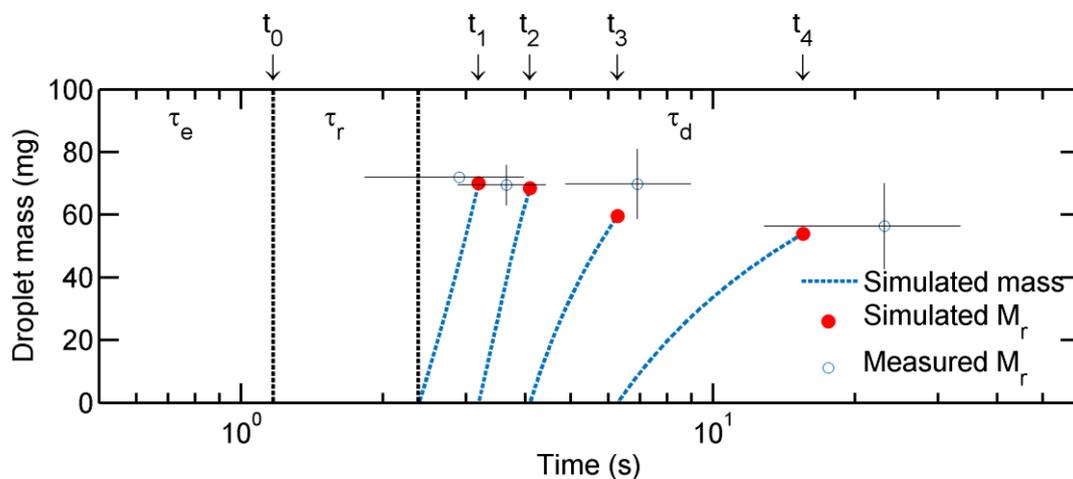


Figure 5.66 : Comparaison des cinétiques de formations et de décrochage des gouttes prédites et mesurées.

5.4.3.3. Analyse de la robustesse du modèle

Cette partie compare l'ensemble des cinétiques thermiques et d'égouttage mesuré et prédit par le modèle pour en tester sa robustesse.

La Figure 5.67 présente l'ensemble des cinétiques de températures mesurées et prédites par le modèle pour trois parallélépipèdes de 8 cm et trois épaisseurs différentes : 7 mm, 11.5 mm et 15 mm. Seuls les paramètres géométriques ont été modifiés. Le modèle reproduit bien les températures à $\pm 1^\circ\text{C}$ (proche de la sensibilité du micro-thermocouple).

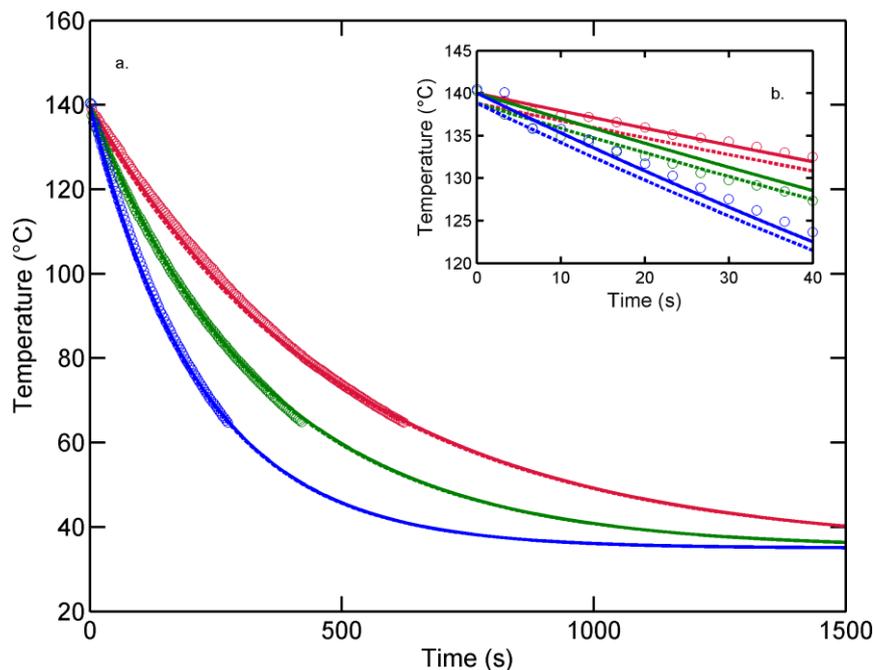


Figure 5.67 : Cinétique de refroidissement de la surface de cylindres d'aluminium de 7 (bleue), 11.5 (vert) et 15.5 (rouge) mm de diamètre initialement équilibrés thermiquement dans de l'huile à 140°C (a) et détail des 100 premières secondes de refroidissement (b).

La Figure 5.68 présente les temps de formation et décrochage des gouttes (Figure 5.68a-f) ainsi que les cinétiques d'égouttage (Figure 5.68g-l) pour 18 géométries différentes : parallélépipèdes de trois longueurs (4 cm, 8 cm et 16 cm) et trois épaisseurs E (7 mm, 11 mm et 15.5 mm) et cylindre de trois longueurs (4 cm, 8 cm et 16 cm) et trois rayons R (3.5 mm, 5.5 mm et 9.75 mm). Les résultats des simulations sont comparés aux mesures disponibles. Les tendances sont globalement bien reproduites. Le temps de formation de la première goutte, plus long que la deuxième goutte est particulièrement bien reproduit (bien visible sur la Figure 5.68b-d).

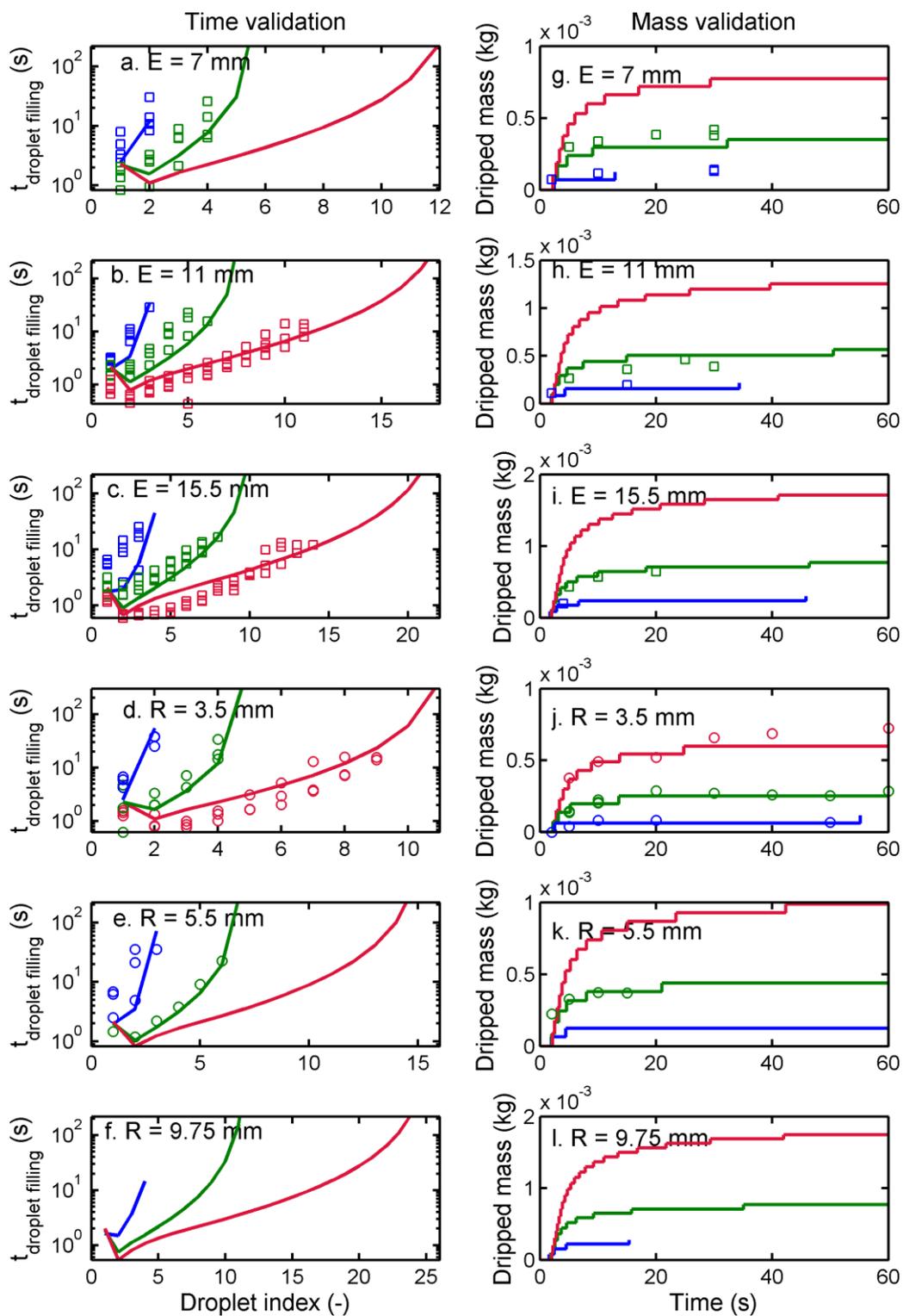


Figure 5.68 : Comparaison des temps de formations des gouttes (a-f) et des cinétiques d'égouttage simulées (-) et mesurées (○) pour des barreaux de différentes épaisseurs E (ou rayon R) et différentes longueurs (4 cm : bleu, 8 cm : vert, 16 cm : rouge).

Il est possible de définir un débit normalisé selon les paramètres géométriques de l'échantillon (périmètre P et longueur L) qui ne dépend alors que des propriétés de l'huile :

$$\frac{Q_g(t)}{P L^{3/2}} = \frac{\left(\frac{\eta(\langle T_{oil} \rangle)}{\rho(\langle T_{oil} \rangle) g t} \right)^{3/2} \rho(\langle T_{oil} \rangle)^2 g}{3 \eta(\langle T_{oil} \rangle)} \quad (5.20)$$

L'ensemble des débits mesurés normalisés suit alors cette courbe maîtresse qui est présentée sur la Figure 5.69.

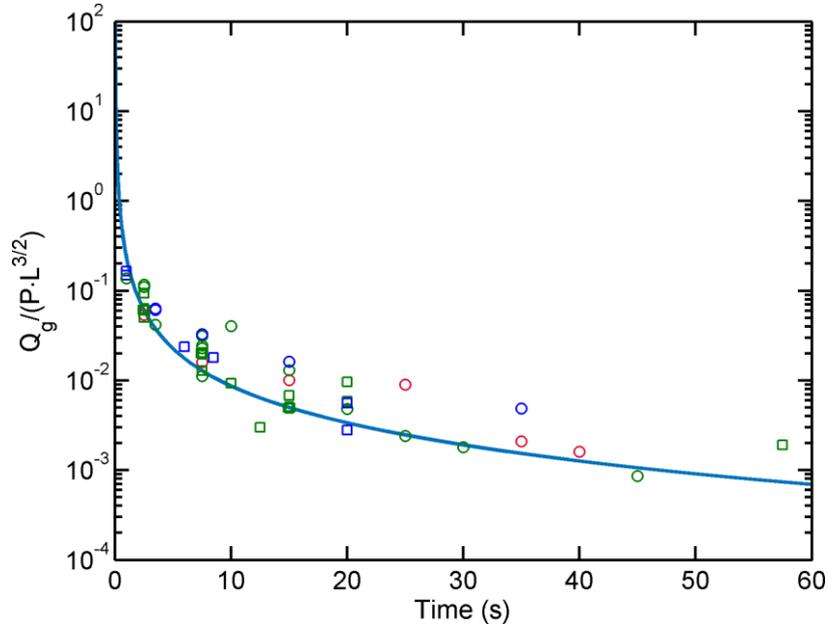


Figure 5.69 : Evolution de $\frac{Q_g}{P \cdot L^{3/2}}$ au cours de l'égouttage pour l'ensemble des échantillons.

5.4.3.4. Comparaison avec l'égouttage d'une « vraie » frite

Le modèle d'égouttage sur échantillon imperméable a été comparé aux observations et mesures de masses d'huile égouttées sur produit réel.

Des observations après retrait de l'extrémité d'une frite préfrite congelée immergée cinq minutes à 140°C sont présentées sur la Figure 5.70. La formation et le détachement de trois gouttes successives d'une même frite sont représentés. Les temps de formation des gouttes sont plus courts que dans le cas du produit imperméable : trois gouttes se sont détachent en 0.88 seconde. La particularité de ces gouttes est qu'elles sont composées d'un mélange de vapeur et d'huile (bien visible pour le temps $t_2 = 0.377$ s par exemple). L'extrémité inférieure est la région la plus chaude de la frite après retrait car elle est la dernière région à quitter le bain et également celle qui est maintenue la plus proche du bain d'huile chaude durant l'égouttage. L'ébullition est ainsi maintenue jusqu'à deux secondes après le

retrait. À partir de l'instant auquel le poids de l'huile et la pression de vapeur sont supérieurs à la tension de surface air-huile, la goutte/bulle explose et se détache instantanément sous forme de plusieurs gouttes de tailles variables (voir le temps $t_3 = 0.32$ s)

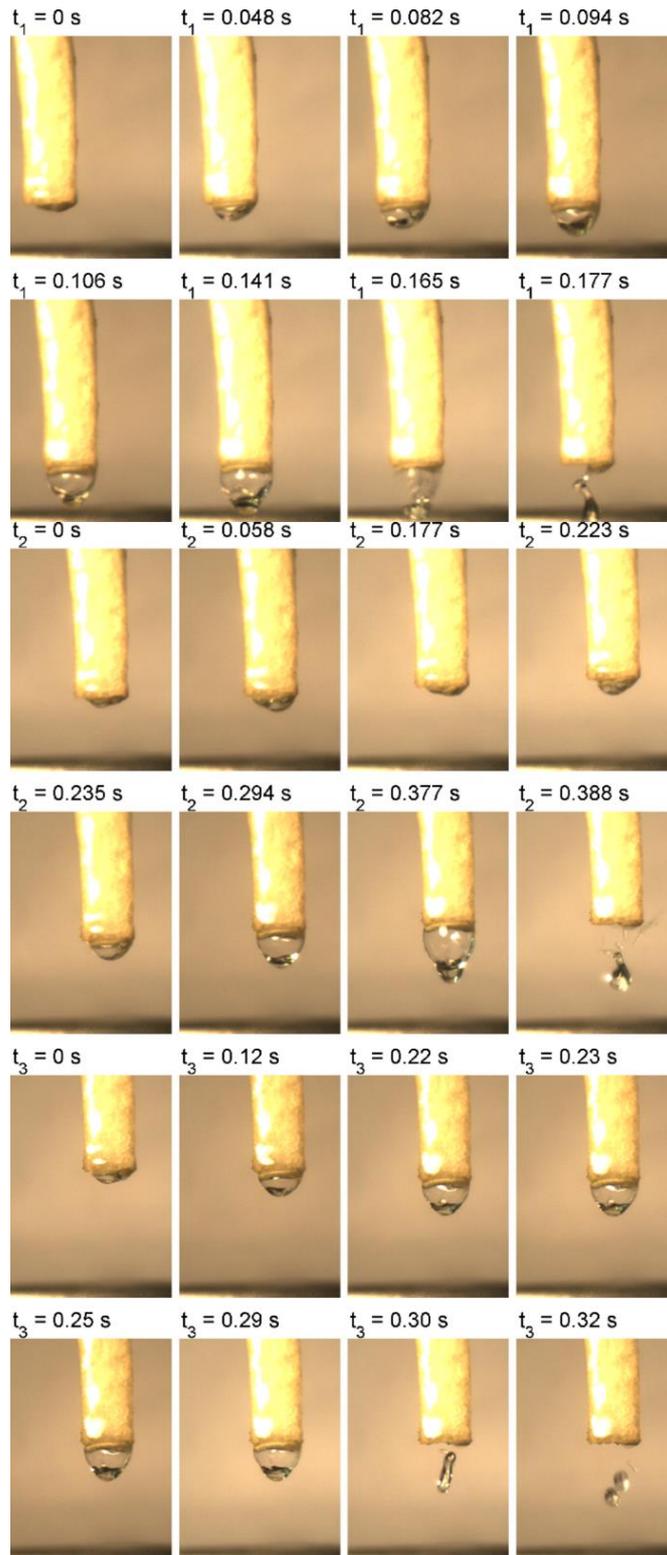


Figure 5.70 : Observations des temps de formation et de décrochage des trois premières gouttes d'une pomme de terre frite.

La Figure 5.71 présente la cinétique d'égouttage prédite par le modèle dans le cas d'un barreau parallélépipédique d'épaisseur 9 mm, de longueur 7 cm et la cinétique mesurée sur des produits réels. La masse finale d'huile égouttée prédite par le modèle après 60 secondes d'égouttage est de 300 mg sous la forme de cinq gouttes formées à intervalles de temps décroissants au cours de l'égouttage. Les mesures effectuées sur produit réel montrent une masse égouttée comprise entre 50 et 100 mg. Environ 65% de la masse d'huile à la surface du produit réel est donc imbibée dans la croûte au moment du retrait (ou adhère à la surface du produit). Sur produits réels, la durée de l'égouttage effectif est courte : la masse totale égouttée est atteinte avant cinq secondes. Elle est conforme avec les observations de la Figure 5.70 où trois gouttes se détachent en moins d'une seconde. Ces trois gouttes représentent une masse de 100 mg environ, bien inférieure à la masse de trois gouttes obtenues sur échantillons imperméables et inertes. Ceci démontre que la masse critique de décrochage est diminuée significativement par la formation d'une bulle sous pression de vapeur (voir Figure 5.70).

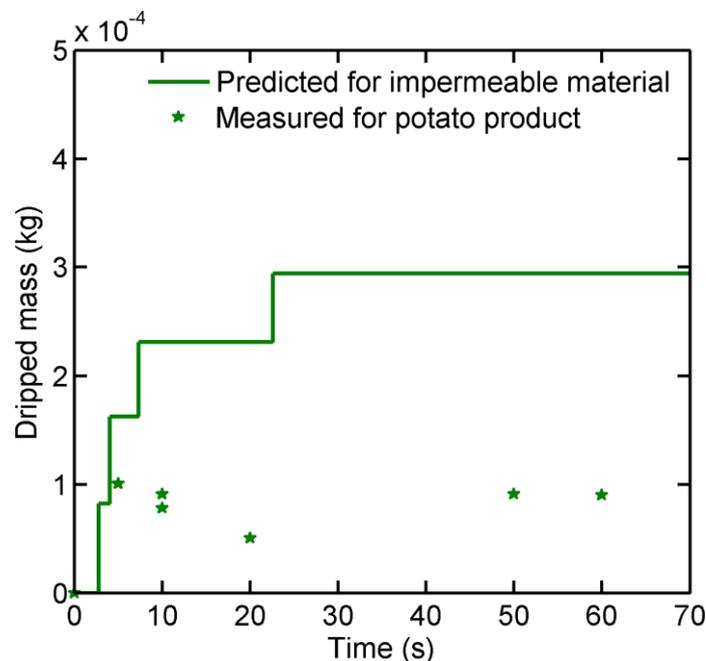


Figure 5.71 : Comparaison des cinétiques d'égouttage prédites avec la mesure du poids de gouttes pour des frites isolées (frite de 7 cm de longueur immergée à 140°C pendant cinq minutes).

Bilan sur les mécanismes d'égouttage

Le processus d'égouttage est un processus discret dans le temps associé à des phénomènes particulièrement rapides aux interfaces. Une modélisation correcte est offerte quand les effets de la surpression interne et de la pression capillaire peuvent être négligés (surface imperméable). Les contributions de succion capillaire (phénomène bien connu) et de formation de bulles ou film de vapeur (phénomène mis en évidence ici) ne sont pas prises en compte mais peuvent être partiellement reconstruites sur la base des observations et des bilans de matière.

La vitesse de remontée du produit est un paramètre clé. Une remontée rapide entraîne un volume charrié plus important. La masse d'une goutte (i.e. masse critique de décrochage) a une variation fine avec les paramètres du procédé (température, longueur et surface du produit, vitesse du retrait) mais globalement est de l'ordre de 70 mg. Le nombre total de gouttes varie entre 1 et 6 gouttes pour une géométrie modèle ou un produit (frite) réel selon la vitesse de retrait. Dans les produits réels, les gouttes peuvent être plus fractionnées du fait de la déstabilisation du film de vapeur qui supporte le film d'huile.

La quantité d'huile égouttée totale à partir d'un modèle imperméable de frite correspond est approximativement égale à la somme de la masse d'huile imprégnée dans la croûte d'un produit réel (~ 0.2 g) et de sa masse égouttée (~ 0.1 g). Un modèle global d'imprégnation et d'égouttage de type bilan semble accessible en couplant un modèle d'imprégnation mécanistique et un modèle d'écoulement tangentiel.

En termes technologiques, la quantité d'huile égouttée en position verticale est plus grande pour des géométries plus longues et des sections plus petites. Les effets sont non linéaires et correctement décrits à toutes les températures. Il y a en particulier des effets synergiques entre le débit de drainage le long de la surface verticale et la masse de décrochage des gouttes. Ces effets résultent essentiellement du caractère discret du phénomène d'égouttage.

5.4.4. Étude de l'écoulement au sein du produit en cours d'immersion

Une forte force motrice est responsable de l'écoulement d'huile au sein du produit en cours d'immersion. Celle-ci permet en effet de transporter de l'huile depuis la surface du produit jusqu'en profondeur dans une région encore riche en eau où l'huile n'est pas la phase mouillante (voir la Figure 5.47f ainsi que la composition du cœur sur la Figure 5.51). Une forte dépression est donc nécessaire pour déplacer l'huile à cœur.

Des mesures locales de températures ont montré tout d'abord que selon sa localisation dans le produit, l'eau peut se trouver à différents états (glace, liquide ou vapeur) pendant la première minute de friture (Figure 5.43). La rencontre entre de la vapeur et de la glace persistante à cœur, causant la condensation de la vapeur, serait l'origine de l'imprégnation à cœur en cours de friture.

La possibilité de faire se rencontrer la glace et la vapeur via les dommages à cœur dans le produit est vérifiée en provoquant un écoulement vertical de vapeur dans un produit congelé partiellement immergé

(similaire à un protocole de wicking, voir la publication de Kalogianni and Papastergiadis (2014)). La vapeur produite dans la région immergée du produit peut ainsi s'échapper du produit via un écoulement normal à la croûte ou remonter dans le produit si un chemin de percolation existe (rupture, cavité). Les expériences de trempage précédentes (Kalogianni and Papastergiadis, 2014) ont montré une montée capillaire de l'huile à la surface de la croûte. La surface de l'échantillon a été imagée au cours du trempage pour mesurer les vitesses de montée capillaire et la hauteur finale du front d'imbibition en surface. A la fin du trempage, une coupe longitudinale est effectuée dans l'échantillon pour observation. La Figure 5.72 présente les profils d'imbibition typiques en surface, au cœur du produit, l'interprétation mécanistique (Figure 5.72a) ainsi que les cinétiques d'imbibition (Figure 5.72b-c).

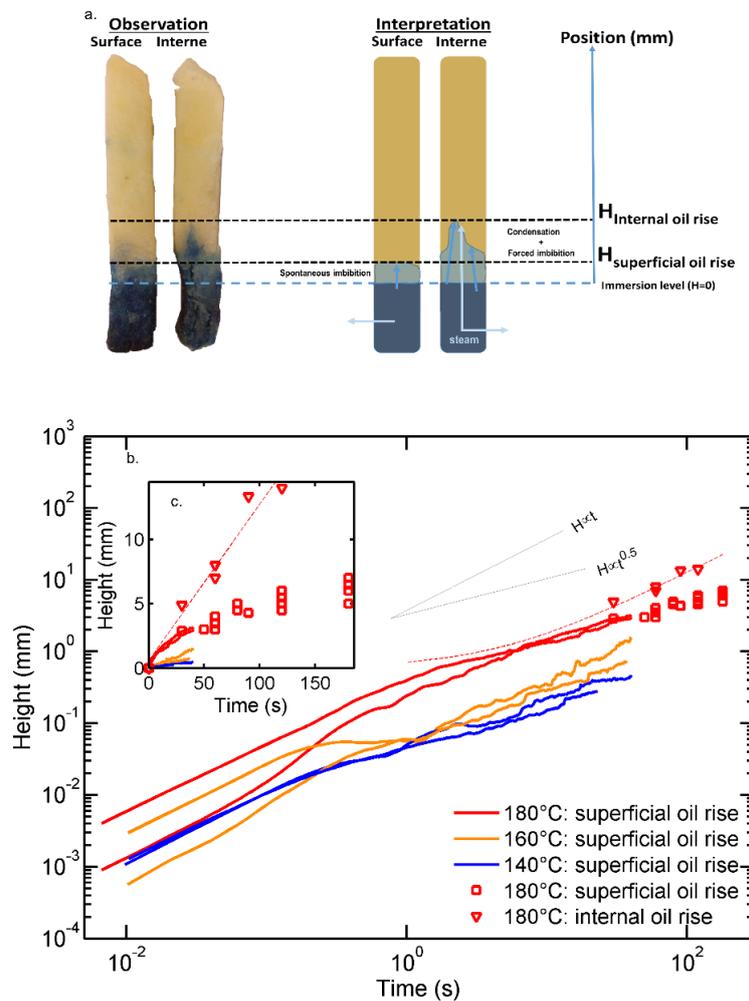


Figure 5.72 : Profils d'imprégnation en surface, à cœur et interprétation (a) et cinétique du front d'imbibition à la surface du produit et à cœur selon une échelle log-log (b) et linéaire (c) à différentes températures.

Le profil d'imprégnation en surface témoigne systématiquement d'une montée d'un front d'huile sur la croûte au-dessus du niveau d'immersion du produit dans le bain de friture. Dans le même temps, une imprégnation à cœur a été observée dans environ 30% des échantillons. La particularité de

cette imprégnation à cœur est que la hauteur du front est supérieure à la hauteur du front d'imbibition à la surface du produit (Figure 5.72a). Les cinétiques de montée du front d'huile en surface et à cœur sont présentées sur la Figure 5.72b-c. L'écoulement surfacique correspond à une montée capillaire le long des cellules. Dans le détail, la montée est linéaire en temps quand les effets inertiels dominent, soit une distance inférieure à la longueur de deux cellules (ca. 0.5 mm) ; et fractal (régime de percolation en racine carrée du temps) au-delà (Figure 5.73).

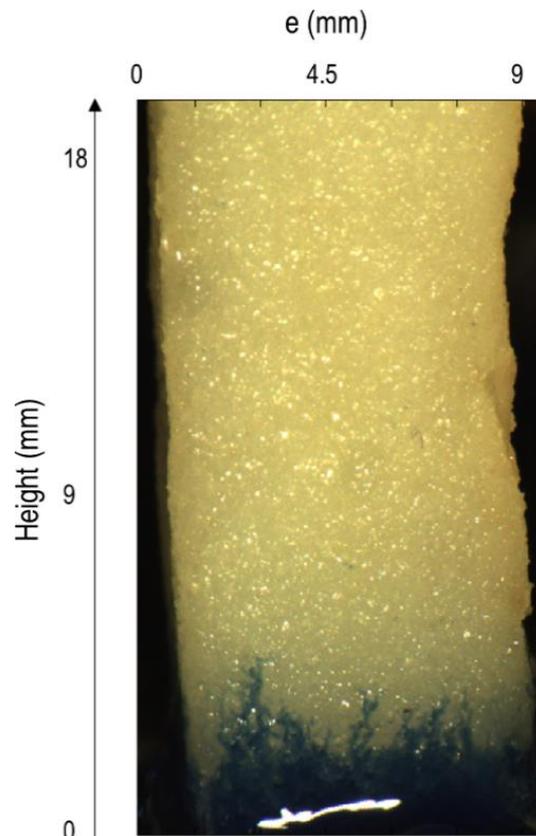


Figure 5.73 : Observation par réflexion de la montée capillaire de l'huile en surface lors du trempage dans l'huile marquée (Sudan Blue) à 180°C.

L'écoulement interne est provoqué par le choix de la configuration expérimentale, qui rend le phénomène observable et reproductible sur produits pré-frits congelés. L'ébullition est présente uniquement immédiatement sous la croûte dans la partie immergée. Le cœur du produit dans les parties immergée et aérienne reste à l'état congelé. La vapeur peut s'écouler soit horizontalement au travers de la croûte, soit verticalement au travers des défauts de la phase solide (déshydratée, congelée...). La présence de glace impose une la condensation de la vapeur ascendante dans la partie aérienne et donc une différence de pression très importante (>100 kPa) entre le bas et le haut de la frite. Cette force motrice alimente un transport advectif de l'huile d'abord au travers de la croûte puis verticalement dans toutes les parties du produit. Parce qu'elle obéit aux mêmes caractéristiques des conditions d'obtention

des frites bleues, les mécanismes seraient les mêmes dans les deux cas. Dans les produits réels (comme dans les expériences de la Figure 5.44), l'orientation horizontale et l'absence de gradient de température entre les deux extrémités du produit confèrent une orientation aléatoire du phénomène : parallèle à la croûte, transversal au produit en traversant les plans de symétrie du produit, plus localisé en fonction des défauts de moindre perte de charge (la vapeur empreinte préférentiellement les plus gros défauts) et de leur connectivité.

5.5. Discussions : vers plus de complexité

5.5.1. Liminaire

L'huile, l'objet central de l'étude, a été considérée sous ces différentes formes, fonctions et réactivités au cours du procédé de friture profonde : fluide caloporteur non thermostable, mince film dynamique et continu autour du produit frit, ingrédient dispersé dans un milieu poreux et fluide fragmenté sous forme de gouttes. Face à cette complexité, la démarche suivie jusqu'à présent a privilégié une certaine séparation des phénomènes couplés associés à l'huile et présentés sur la Figure 5.1. L'oxydation de l'huile a été considérée uniquement via la décomposition des hydroperoxydes (produit primaire) en anoxie et couplée à l'écoulement anisotherme dans le bain de friture. Les différents mécanismes d'écoulements forcé (en cours d'immersion et durant le retrait) et libre (amincissement du film et égouttage) ont été artificiellement isolés en mesurant ou modélisant les phénomènes dans des configurations privilégiant un seul type d'écoulement. Cette démarche a permis de lever une complexité apparente dans le cas du couplage entre l'écoulement anisotherme dans le bain d'huile et la distribution des hydroperoxydes : la zone chaude au-dessus de la résistance chauffante et la zone froide sous cette résistance se comportent comme deux compartiments homogènes échangeant peu de matières. Dans le cas de l'étude des écoulements d'huile en cours de friture et en post-friture, la séparation artificielle des phénomènes a permis d'obtenir une description mécanistique du phénomène d'égouttage.

Les descriptions en l'état ne sont pas encore transposables en propositions technologiques pour augmenter la durée de vie des huiles, limiter l'apparition de mauvaises odeurs ou favoriser une moindre absorption de l'huile. En effet, la description des phénomènes a été partielle et/ou des couplages ont été ignorés. Par exemple, les hydroperoxydes ne représentent que des produits intermédiaires dans le bain d'huile et divers produits de terminaison, notamment ceux transférés en phase gazeuse ont été ignorés. En outre, le couplage avec la cinétique de dissolution de l'oxygène a été presque ignoré. Concernant le mécanisme d'égouttage de l'huile, le modèle ne considère pas l'imbibition de l'huile dans le produit et ne permet pas de décrire le phénomène dans le cas d'un produit réel.

En maintenant une étude séparée des phénomènes d'oxydation de l'huile et d'imbibition/égouttage, cette partie se propose de discuter des manques actuels et d'apporter des réponses en adoptant des points de vue différents. De nouveaux couplages seront introduits afin de s'approcher au plus près des conditions réelles technologiques. Les couplages sont réintroduits soit par sophistication des modèles, soit par l'introduction de données ou de conditions expérimentales plus réalistes. Deux contributions sont particulièrement discutées.

1. Influence des conditions du procédé sur la production des composés secondaires

La discussion se concentre sur la mesure des composés de scissions dans le bain d'huile mais également au-dessus du bain d'huile, c'est-à-dire après leur volatilisation. Les mesures des fonctions chimiques (par infrarouge dans le bain) ont été associées à l'identification des molécules et à leurs cinétiques de production au-dessus du bain d'huile (par GC-MS et détecteur par photo-ionisation). L'identification des composés volatils a permis de valider un mécanisme réactionnel depuis la décomposition initiale des hydroperoxydes jusqu'à leur volatilisation. Le contrôle du mécanisme réactionnel et des cinétiques de production des volatils par les conditions d'oxydation (oxygénation et température) est particulièrement discuté. Les résultats obtenus § 5.3.6 ont montré que si la décomposition des hydroperoxydes était contrôlée par la température, leur production était en revanche contrôlée par cinétique de dissolution de l'oxygène. La question du contrôle de la production et du transfert d'espèces volatils par la température et/ou par la dissolution de l'oxygène n'a jamais été traitée.

2. Couplage de l'écoulement par amincissement de Reynolds a la cinétique d'imbibition en huile dans les produits frits

On se propose ici de sophistiquer le modèle d'égouttage en le couplant à un modèle cinétique d'imprégnation en huile afin de décrire l'égouttage dans les conditions technologiques réelles. Alors qu'elle a été étudiée jusqu'à présent de manière expérimentale, l'imbibition va être appréhendée via un modèle cinétique développé dans l'équipe d'accueil et décrit par Vauvre et al. (2015).

5.5.2. Effets des conditions du procédé sur l'apparition des composés secondaires d'oxydation

Les analyses précédentes (voir § 5.3) ne considéraient que les deux compartiments de part et d'autre de la résistance électrique. La dissolution d'oxygène, la production des hydroperoxydes et en retour la volatilisation des composés secondaires n'étaient pas considérées. Dans cette partie, les phénomènes surfaciques (dissolution et désorption) sont regardés à partir d'un bilan de matière sur l'espace gazeux. Les mesures locales dans le bain servent à préciser les possibilités de ségrégation des espèces.

5.5.2.1. Discussion sur l'origine des composés volatils

Le devenir des produits issus de la décomposition des hydroperoxydes dépend des conditions d'oxygénation et de température. En présence de dioxygène, c'est-à-dire à la surface du bain, la propagation via la déprotonation et addition d'oxygène est préférée. A contrario, loin de la surface air-huile, les recombinaisons entre radicaux centrés sur l'oxygène sont beaucoup plus probables. On notera

que la recombinaison de deux radicaux conduit nécessairement à une réaction de terminaison. Alors que la réaction entre un radical et une espèce stable conserve la valence libre et donc propage la réaction d'oxydation. Les réactions de terminaison sont peu discutées dans la littérature car elles n'influencent pas la vitesse de réaction globale (composés stables au regard des espèces radicalaires extrêmement instables). Le Tableau 5.17 compare deux schémas réactionnels proposés pour décrire les réactions d'oxydation de l'huile mais avec des finalités très différentes. Le premier schéma privilégie la conservation de la valence libre et la validation cinétique pour des espèces stables observables et quantifiables. Le second met en avant la diversité des produits sans discuter l'importance des différentes voies réactionnelles (constantes de réaction, énergies d'activation...).

Tableau 5.17 : Comparaison des schémas réactionnels pour modéliser les réactions d'oxydation

Reaction scheme used by [1-3]	Reaction scheme proposed in this work (β -scission mechanisms from [4-5])
(01) $LOOH + LOOH \longrightarrow LO^\bullet + LOO^\bullet + H_2O$	(01) $LOOH \longrightarrow LO^\bullet + HO^\bullet$
(02) $LO^\bullet + LOOH \longrightarrow LOH + LOO^\bullet$	(02) $LO^\bullet + LH \longrightarrow LOH + L^\bullet$
(03) $LOO^\bullet + LH \longrightarrow LOOH + L^\bullet$	(03) $HO^\bullet + LH \longrightarrow L^\bullet + H_2O$
(04) $L^\bullet + O_2 \longrightarrow LOO^\bullet$	(04) $L^\bullet + O_2 \longrightarrow LOO^\bullet$
(05) $LOO^\bullet + LH \longrightarrow LOOH + L^\bullet$	(05) $LOO^\bullet + LH \longrightarrow LOOH + L^\bullet$
(06) $L^\bullet + L^\bullet \longrightarrow$ inactive products	(06) $L^\bullet + L^\bullet \longrightarrow LL$
(07) $LOO^\bullet + LOO^\bullet \longrightarrow$ inactive products + O_2	(07) $LOO^\bullet + LOO^\bullet \longrightarrow LOOOOL$
	(08) $LOOOOL \longrightarrow LO^\bullet + LO^\bullet + O_2$
	(09) $LO^\bullet \xrightarrow{\beta\text{-scission}} L^\bullet + \ell = O$
	(10) $LO^\bullet \xrightarrow{\beta\text{-scission}} L = O + \ell^\bullet$
	(11) $\ell^\bullet + LH \longrightarrow \ell H + L^\bullet$
	(12) $\ell^\bullet + HO^\bullet \longrightarrow \ell OH$

L alkane chain branched to glycerol, *l* free alkane chain, [1] (Tobolsky et al., 1950), [2] (Richaud et al., 2012), [3] (Patsioura et al., 2017), [4] (Frankel, 1983), [5] (Schaich, 2013)

Le premier est un schéma régulièrement utilisé et validé dans la littérature (Tobolsky et al., 1950; Richaud et al., 2012; Patsioura et al., 2017) pour décrire et prédire les cinétiques réactionnelles tant dans le domaine de la mise en forme des polymères thermoplastiques (saturés et insaturés) que dans le domaine alimentaire. Il suppose notamment une décomposition bimoléculaire des hydroperoxydes mettant en jeu un mécanisme de cage ou le caractère coopératif des liaisons d'hydrogènes entre espèces oxygénées. Les réactions de terminaison et les produits associés ne sont pas explicités car considérés inactifs dans le processus global d'oxydation. Les cinétiques de production et de désorption des volatils totaux n'ont ainsi jamais été modélisées. Les cinétiques de production des aldéhydes insaturés dans le bain de friture ont été mesurées et modélisées par Patsioura et al. (2017) mais ils ne représentaient qu'une

fraction minoritaire de l'ensemble des composés de scission dans les conditions d'étude (réacteur à bulles).

Le second modèle est dérivé des mécanismes proposés par Frankel (1983) pour expliquer la variété des composés volatils observés. L'initiation monomoléculaire est ici privilégiée (voir § 5.3.4.1). Cette décomposition se produit par une rupture homolytique de la liaison LO-OH (énergie d'activation de $44 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) et la formation d'un radical alkoxy et hydroxyle. Les réactions de terminaisons sont ici précisées. La réaction bimoléculaire des radicaux hydroperoxydes passe par intermédiaire tétrouxyde instable. En condition de friture (haute température), le tétrouxyde se décompose et forme deux radicaux alcoxy et un dioxygène. Les radicaux alcoxy subissent alors une réaction de β -scission et produisent des aldéhydes, des alcanes et alcènes majoritairement. Un des produits de scission reste fixé au triacylglycérol (L) tandis que l'autre produit est libéré (ℓ). De plus faibles poids moléculaires, et dans les conditions de friture, ce produit se désorbe alors rapidement. La production d'alcool volatile (ℓOH) passe par une réaction entre des radicaux hydroxy et alkydes.

La question principale relative à ce modèle est la production des radicaux hydroxydes. Les radicaux hydroperoxydes et alcoxydes ont des durées de vie suffisantes pour être mesurée par RPE : demi-vie de 10^{-6} s pour $LO\cdot$ et 7 s pour $LOO\cdot$ à 37°C d'après Pryor (1986). La demi-vie des radicaux hydroxydes est en revanche beaucoup plus courte et est estimé proche de 10^{-9} s à 37°C (Pryor, 1986; Balcerzyk et al., 2014) rend difficile leur détection et leur quantification qui permettrait de valider la décomposition monomoléculaire des hydroperoxydes. Le mécanisme monomoléculaire est donc validé par les cinétiques de disparition des LOOH et par la détection et la quantification des composés volatils.

5.5.2.2. Identification et quantification des composés volatils

5.5.2.2.1. Principes du piégeage et des mesures continues

Les composés volatils (aldéhydes, alcènes, alcools et alcanes) sont produits dans le bain de friture avant de se désorber dans l'ambiance au-dessus du bain. Ce sont des composés de faibles poids moléculaires issus de la scission de radicaux alcoxydes. Les radicaux alcoxydes sont produits par la décomposition des hydroperoxydes durant l'étape d'initiation ou par la décomposition des tétrouxydes LOOOOL durant l'étape de terminaison (voir § 2.4.2.3). La formation de volatils durant l'étape de terminaison domine quand la cinétique de dissolution de l'oxygène est limitante et que les vitesses de propagation diminuent. L'étude spécifique des composés de scission est compliquée par la réactivité des composés pouvant par la suite se suroxyder, se cycliser, etc. Les composés volatils organiques (VOC) ont été identifiés et mesurés dans un réacteur permettant de se placer en condition d'oxygénation contrôlée (voir Figure 4.3) et de mesurer précisément la concentration en VOC dans l'espace de tête. Le

débit de gaz entrant Q est composé d'un mélange d'air atmosphérique (débit Q_{air}) et d'azote (débit Q_{N_2}) permettant d'obtenir des pressions partielles en oxygène comprise entre 0.084 kPa et 21 kPa dans un espace de tête (volume V_{hs}) au-dessus d'un bain d'huile de volume V_{bulk} . Dans ces conditions, la suroxydation des VOC est supposée limitée.

Le débit sortant de gaz contenant les composés volatils désorbés est soit analysé par PID (détecteur par photo-ionisation) pour en déterminer la concentration en VOC totaux, soit capté par une cartouche air-Toxic avant analyse par GC-MS (voir § 4.2.4.2) à intervalles de temps réguliers. En fin d'observation, une quantité de gomme jaune a été récupérée sur la partie interne du capot du réacteur et dissoute dans le dichlorométhane avant injection en GC-FID (voir Tableau 4.5). Le Tableau 5.18 résume l'ensemble des cinétiques obtenues et les données disponibles.

Tableau 5.18 : Résumé des résultats disponibles.

Kinetics	Oil temperature (°C)	Oxygen partial pressure (kPa)	Available results
1	180	21	VOC identification (GC-MS), gum composition (GC-FID), total VOC kinetics (PID)
2	180	4.2	Total VOC kinetics (PID)
3	180	0.42	Total VOC kinetics (PID)
4	180	0.084	Total VOC kinetics (PID)
5	140	4.2	Total VOC kinetics (PID)

Cette partie présente les résultats d'identification des composés volatils selon les conditions d'oxygénation et la modélisation de leur production. Les composés issus du processus de β -scission lors d'une oxygénation modérée sont présentés dans la partie § 5.5.2.2.3. Les produits suroxydés lors de conditions d'oxygénation sévères sont rapportés dans la partie § 5.5.2.2.3. La quantification et la modélisation globale de la production des volatils sont résumés dans la partie § 5.5.2.2.4.

5.5.2.2.2. Principaux composés volatils produits par β -scission (oxygénation modérée)

Les principaux composés volatils identifiés dans l'espace de tête lors du balayage d'un mélange gazeux à 21 kPa de pression partielle en oxygène pour une huile à 180°C et dans la gomme sont présentés dans le Tableau 5.19 (chromatogramme non montré). Dans ces conditions de dégradation, les principaux composés détectés dans l'espace de tête sont les aldéhydes et les alcanes. La moitié des espèces identifiées sont produites par les mécanismes de β -scission simple des alcoxydes selon les voies A ou B (Frankel, 1983; Schaich, 2013). Dans les conditions étudiées (180°C et pression partielle en oxygène de 21 kPa) la voie A de β -scission semble favorisée. D'autres espèces présentes (2-octenal, 2-propenal, octène et 1-octène-3-ol par exemple) sont issues de mécanismes plus complexes et moins bien

identifiés : isomérisation, cyclisation, rétro-aldolisation et tautomérisation (Hoffmann, 1962; Frankel et al., 1981; Frankel, 1983; Nawar, 1984; Josephson and Lindsay, 1987b, a; Kim Ha and Lindsay, 1991)

Les composés volatils issus des gommages contiennent une partie des composés volatils détectés dans l'espace de tête. Les composés les moins volatils (heptanal, 2-octenal, 2,4-decadienal et le 1-octen-3-ol) sont particulièrement bien retrouvés dans les gommages.

Tableau 5.19 : Résumé des principaux composés volatils détectés dans l'espace de tête et dans les gommages et interprétation de leurs origines et leurs mécanismes de formation

Compound	Fatty acid hydroperoxide source	Mechanism	Location	Boiling point (°C)
Aldehydes				
2-Butenal	C18:2 (9-OOH)	Scission (way A) + further degradation	Gum	104
Pentanal	C18:2 (13-OOH)	Scission (way B)	Headspace/Gum	103
2-Pentenal	C18 :3 (13-OOH)	Scission (way A)	Gum	124
Hexanal	C18 :1 (11-OOH)	Scission (way B)	Headspace/Gum	129
	C18:2 (13-OOH)	Scission (way A)		
2-Hexenal	C18:2	n.d.	Headspace	146
	C18 :3 (12-OOH)	Scission (way A)		
Heptanal	C18 :1 (11-OOH)	Scission (way B)	Headspace/Gum	153
	C18 :2	n.d.		
2-heptenal	C18:2	Scission (way A) + retro-aldolisation	Headspace	153
2-propenal	C18:2	n.d.	Headspace	53
2-octenal	C18:1	n.d.	Headspace/Gum	210
	C18:2 (9-OOH)	Scission (way A) + retro-aldolisation		
2,4-heptadienal	C18:3 (12-OOH)	Scission (way A)	Headspace	85
2,4 decadienal	C18:2 (9-OOH)	Scission (way A)	Headspace/Gum	239
Alkanes				
Pentane	C18:2 (13-OOH)	Scission (way A)	Headspace	36.1
Heptane	C18 :1 (11-OOH)	Scission (way A)	Headspace	98
Octane	C18 :1 (10-OOH)	Scission (way A)	Headspace	125
Alkene				
Octene	C18:2 (9-OOH)	Scission (way A) + further scission	Headspace	121
Alcohol				
1-Butanol	C18:2 (13-OOH)	Scission (way A)	Headspace	117
1-Pentanol	C18:2 (13-OOH)	Scission (way A)	Headspace	138
1-octen-3-ol	C18:2	Scission + rearrangement	Headspace/Gum	175

n.d. not determined

5.5.2.2.3. Influence de l'oxygénation sur la nature de composés volatils

L'effet d'une oxygénation non limitante sur la nature des composés volatils a été testé en identifiant les composés volatils produits dans le réacteur à bulles (180°C, 17L·min⁻¹ depuis le fond du bain d'huile, voir Figure 4.2a). Les VOC ont été piégés dans une ampoule puis injectés en GC-MS/FID (voir Tableau 4.5). La Figure 5.74 présente le chromatogramme et l'identification des VOC associés. Si

les composés identifiés comportent des aldéhydes (pentanal, 2-heptenal, 2-octenal et 2,4-décadiénal), des alcanes (octane) et des alcools (1-octène-3-ol, 1-pentanol), de nombreux acides carboxyliques sont également identifiés (acides méthanoïque, éthanoïque, hexanoïque, octénoïque, octanoïque, nonanoïque et hexadécanoïque).

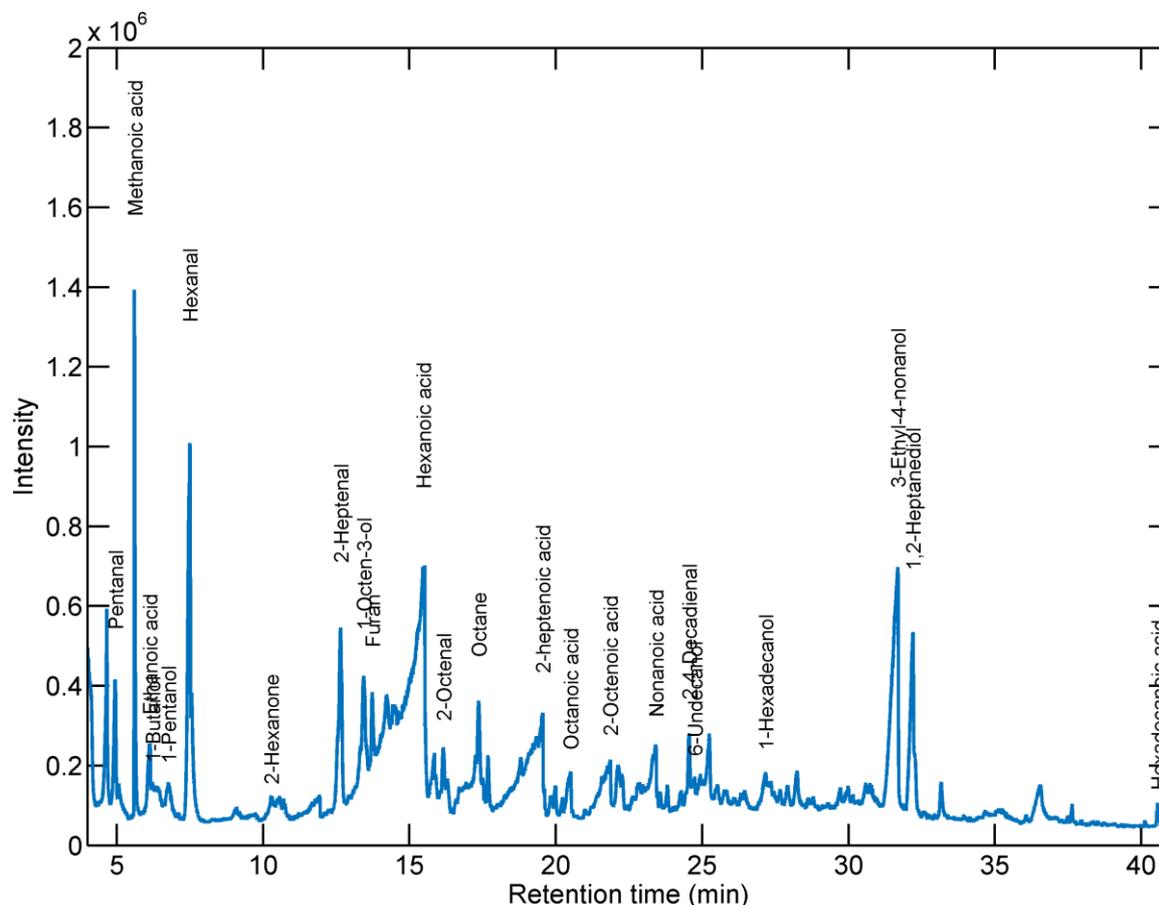


Figure 5.74 : Chromatogramme de l'échantillon gazeux prélevé en sortie du réacteur à bulles.

La composition des volatils est donc modifiée en conditions sévères d'oxygénation (débit d'air de 17 L·min⁻¹ dans un volume de trois litres d'huile). Elle est comparable aux mesures de l'acidité effectuées par Patsioura et al. (2017) dans le bain. Ces derniers avaient souligné que dans de telles conditions d'oxygénation, l'ajout d'aliment ne modifiait pas l'indice d'acidité de l'huile. La formation d'acides carboxyliques ne provient alors pas de l'hydrolyse des esters d'acides gras par de l'eau apportée par les aliments frits mais d'une oxydation secondaire des aldéhydes (M., 1972; Kajimoto et al., 1997; Mallégol et al., 1999, 2000a; Mallégol et al., 2000b).

5.5.2.2.4. Cinétique de production et de désorption des composés volatils

Les cinétiques de sorption de l'oxygène, de production des VOC et de leur désorption ont été modélisées. Le principe des différents transferts de gaz entre l'espace de tête et le bain d'huile est présenté sur la Figure 5.75.

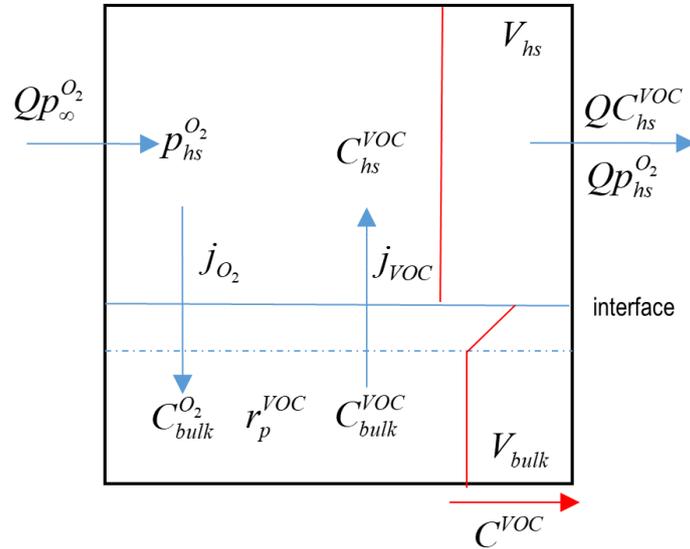


Figure 5.75 : Modélisation des transferts de gaz entre l'huile et l'espace de tête

Les flux d' O_2 , j_{O_2} , et de VOC, j_{VOC} sont définis par :

$$\begin{cases} j_{O_2} = Ah_{O_2} \left(C_{hs}^{O_2} \frac{k_{air}}{k_{bulk}^{O_2}} - C_{bulk}^{O_2} \right) \\ j_{VOC} = Ah_{VOC} \left(C_{bulk}^{VOC} - \frac{k_{air}}{k_{bulk}^{VOC}} C_{hs}^{VOC} \right) \end{cases} \quad (5.21)$$

avec A la surface d'échange, h_{O_2} le coefficient de transfert d'oxygène, h_{VOC} le coefficient de transfert des VOC, $C_{hs}^{O_2}$ la concentration de l'oxygène dans l'espace de tête, $C_{bulk}^{O_2}$ la concentration de l'oxygène dans le bain d'huile, k_{bulk}^{VOC} le coefficient de Henry pour les volatils dans l'huile, $k_{bulk}^{O_2}$ le coefficient de Henry pour l'oxygène dans l'huile et k_{air} le coefficient de Henry dans l'air.

La vitesse de production des VOC considérée est proportionnelle à la vitesse de production des hydroperoxydes et donc de la cinétique de dissolution de l'oxygène :

$$r_p^{VOC} = \frac{C_{bulk}^{O_2} k_{bulk}^{O_2}}{p_{O_2}^{O_2}} Q r_{p^*, steady}^{VOC} \quad (5.22)$$

où $p_{\infty}^{O_2}$ est la pression partielle de référence dans le mélange de gaz entrant (4.2 kPa) et $r_{p^*,steady}^{VOC}$ la vitesse de production à l'état stationnaire dans les conditions de référence (180°C, pression partielle en oxygène de 4.2 kPa). En considérant qu'une mole d'oxygène dissoute dans l'huile produit une mole de VOC, le bilan de matière sur l'O₂ et les COV dans le bain d'huile et dans l'air est donc :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dC_{hs}^{O_2}}{dt} = \frac{Q \frac{p_{\infty}^{O_2}}{k_{air}} - j_{O_2} - QC_{hs}^{O_2}}{V_{hs}} \\ \frac{dC_{bulk}^{O_2}}{dt} = \frac{j_{O_2} - r_p^{VOC}}{V_{bulk}} \\ \frac{dC_{hs}^{VOC}}{dt} = \frac{j_{VOC} - QC_{hs}^{VOC}}{V_{hs}} \\ \frac{dC_{bulk}^{VOC}}{dt} = \frac{-j_{VOC} + r_p^{VOC}}{V_{bulk}} \end{array} \right. \quad (5.23)$$

Le modèle a été paramétré sur la cinétique à 180°C et 4.2 kPa pour laquelle un état stationnaire est particulièrement identifiable durant lequel $\frac{dC_{bulk}^{VOC}}{dt} = \frac{dC_{hs}^{VOC}}{dt} = 0$ et $r_{p^*,steady}^{VOC} = QC_{hs}^{VOC}$.

Les paramètres du modèle, pour l'huile de tournesol à 180°C, sont résumés dans le Tableau 5.20.

Tableau 5.20 : Paramètres du modèle (Eqs.(5.21)- (5.23))

Parameters	Values
V_{bulk} (L)	2
V_{head} (L)	3
Q (mL·min ⁻¹)	500
A (m ²)	0.0383
h_{O_2} (m·s ⁻¹)	1·10 ⁻³
h_{VOC} (m·s ⁻¹)	2·10 ⁻⁵
$p_{\infty}^{O_2}$ (kPa)	4.2
$r_{p^*,steady}^{VOC}$ (mol·s ⁻¹)	1.11·10 ⁻⁷
$k_{bulk}^{O_2}$ (J·mol ⁻¹)	2.9·10 ⁴
k_{air} (J·mol ⁻¹)	2.9·10 ³
k_{bulk}^{VOC} (J·mol ⁻¹)	2.4·10 ³

La Figure 5.76 présente les cinétiques des VOC mesurées par PID et les prédictions du modèle (Eqs. (5.22)-(5.23)). Le modèle reproduit globalement les cinétiques mesurées pour les différentes pressions partielles en oxygène. La production de volatile est très dépendante de la pression partielle en

oxygène et de la cinétique de sa dissolution dans l'huile. Les vitesses initiales de production sont proches avant quand l'oxygène initialement dissous dans l'huile est consommé pour propager l'oxydation. Dans les cas où les pressions partielles en oxygène sont les plus faibles (0.42 et 0.084 kPa), un état stationnaire court est rapidement atteint et la production de VOC diminue. Quand la pression partielle en oxygène est plus forte (4.2 et 21 kPa), un état stationnaire long est observable : la cinétique de dissolution de l'oxygène est en équilibre avec la décomposition des hydroperoxydes et la production des VOCs. Les temps de mesures ne permettent pas dans ces cas d'observer la diminution de la production de VOC.

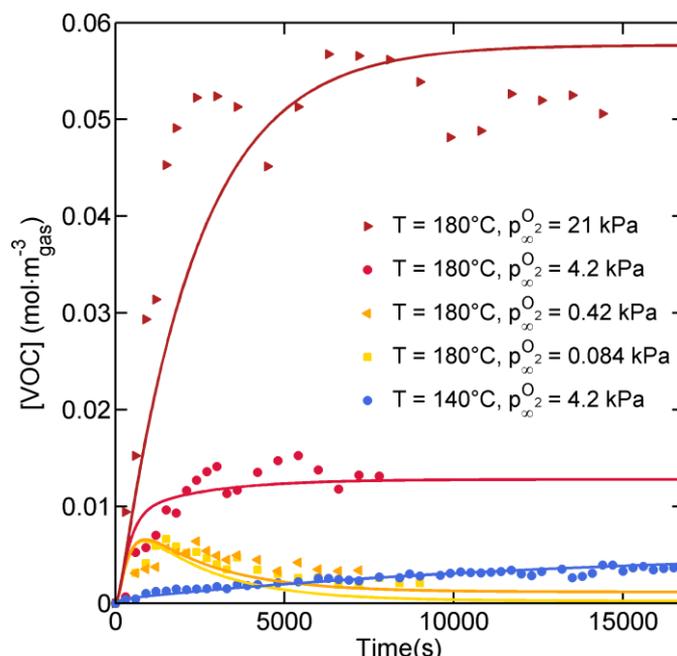


Figure 5.76 : Cinétiques de concentration des VOC dans l'espace de tête (symboles : mesurées par PID ; lignes continues : prédits par l'Eq. (5.23))

A 140°C et une pression partielle en oxygène de 4.2 kPa, la cinétique de production des VOC est fortement ralentie comparativement à 180°C pour une même pression partielle en oxygène. Après 250 minutes d'oxydation, l'état stationnaire n'est pas encore observé. Une diminution de la décomposition des hydroperoxydes à plus basse température ralentie la vitesse de production des radicaux alkyles et hydroperoxydes. Les réactions de terminaisons responsables de la formation de tétroxydes puis de VOC sont donc fortement ralenties.

5.5.2.3. Mécanismes réactionnels locaux (dans le bain) en présence de gradients de température et d'oxygène

De l'huile de tournesol a été oxydée dans une friteuse contenant une zone froide et un gradient d'oxygénation (voir Figure 4.2b) afin de mesurer les concentrations locales des espèces chimiques et d'estimer les mécanismes réactionnels locaux associés. Dans les conditions d'utilisation de la friteuse à

gradients, les temps de résidence dans les compartiments sont réduits du fait du bullage. Des hydroperoxydes produits en surface peuvent ainsi être transportés vers la zone froide en anoxie.

Les spectres FTIR d'échantillons collectés dans la région supérieure (forte oxygénation, dix prélèvements) et inférieure (plus froide et en anoxie, dix prélèvements) après 300 minutes d'oxydation sont présentés sur la Figure 5.77. Les spectres sont également comparés avec ceux obtenus dans un réacteur à bulles homogène en température et oxygénation. Les absorbances mesurées dans les différentes ROIs sont plus faibles que celles mesurées dans le réacteur à bulles. Ceci confirme que dans les conditions réelles d'utilisation des friteuses, les vitesses de propagation sont bien inférieures à celles observées dans le réacteur à bulles.

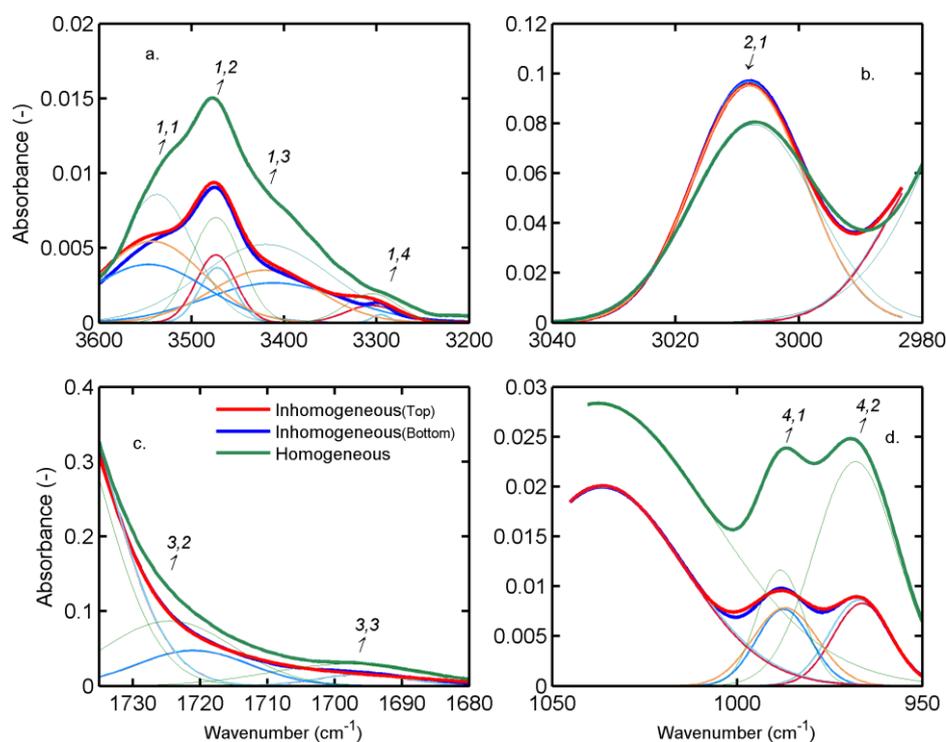


Figure 5.77 : Effet de l'oxygénation locale sur les spectres FTIR d'une huile de tournesol chauffée à 140°C (dans la région supérieure) pendant 300 minutes : ROI 1 (a), ROI 2 (b), ROI 3 (c) et ROI 4 (d). Les conditions homogènes et hétérogènes font référence aux dispositifs décrits sur la Figure 4.2a et 4.2b respectivement.

Les gradients n'affectent pas les compositions en isomères cis (ROI 2 : Figure 5.77b), aldéhydes (ROI 3 : Figure 5.77c) et alcènes trans conjugués ou non (ROI 4 : Figure 5.77d) entre les régions supérieure et inférieure. Les ratios des concentrations dans la région inférieure par les concentrations dans la région supérieure proche de l'unité présentés dans le Tableau 5.21 confirment ce phénomène. Des différences sont observables pour les composés hydroxylés (hydroperoxydes, alcools et acides carboxyliques) avec des bandes d'absorption plus importante dans la région oxygénée. Les ratios sont respectivement de 0.8 ± 0.19 pour les alcools ($A_{1,1}$), 0.78 ± 0.14 pour les hydroperoxydes (PI) et

0.48±0.14 pour les acides carboxyliques (*FFA*). Les ratios mettent en évidence les couplages entre les réactions d'oxydation et les paramètres de températures et de dissolution de l'oxygène. Les espèces les plus stables (alcènes et aldéhydes) sont accumulées et mélangées uniformément dans le bain. Au contraire, les espèces non thermostables comme les hydroperoxydes, plus sensibles aux conditions de températures et de concentration en oxygène sont distribuées de manière moins homogène.

Tableau 5.21 : Estimateurs d'oxydation après 300 minutes en conditions hétérogènes (top and bottom, voir Figure 4.2b) et homogène (bulk, voir Figure 4.2a).

X	Inhomogeneous (Top) T=140°C	Inhomogeneous (Bottom) T=120 ±10 °C	Homogeneous T=140 °C	$\frac{X_{\text{Inhomogeneous}}^{\text{Bottom}}}{X_{\text{Inhomogeneous}}^{\text{Top}}}$	$\frac{X_{\text{Inhomogeneous}}^{\text{Top}}}{X_{\text{Homogeneous}}^{\text{Bulk}}}$
$A_{1,1}(-)$	0.195 ± 0.071	0.156 ± 0.035	0.368 ± 0.022	0.8 ± 0.19	0.53 ± 0.23
<i>PI</i> (mol·kg ⁻¹)	0.034 ± 0.009	0.026 ± 0.012	0.098 ± 0.008	0.78 ± 0.14	0.35 ± 0.12
<i>FFA</i> [*]	0.18 ± 0.02	0.072 ± 0.031	0.48 ± 0.03	0.41 ± 0.016	0.38 ± 0.07
$A_{2,1}(-)$	2.21 ± 0.113	2.21 ± 0.11	1.89 ± 0.10	1 ± 0.004	1.17 ± 0.12
<i>SA</i> (mol·kg ⁻¹)	0.013 ± 0.001	0.013 ± 0.001	0.031 ± 0.001	1.01 ± 0.004	0.41 ± 0.05
<i>PA</i> (mol·kg ⁻¹)	0.013 ± 0.001	0.014 ± 0.001	0.027 ± 0.001	1.1 ± 0.006	0.48 ± 0.05
<i>CD</i> (mol·kg ⁻¹)	0.062 ± 0.009	0.060 ± 0.011	0.188 ± 0.003	0.97 ± 0.05	0.33 ± 0.05
$A_{4,2}(-)$	0.173 ± 0.001	0.174 ± 0.049	0.667 ± 0.023	1.001 ± 0.001	0.26 ± 0.01

*: g of oleic acid per kg of oil

Plus particulièrement, les conditions de températures et de concentrations en oxygène affectent également les voies de décomposition des produits secondaires des alcoyles (produits durant la décomposition des hydroperoxydes ou durant les réactions de terminaisons). Deux voies de clivages identifiés dans la littérature (A et B) sont résumées sur la Figure 5.78 (seules les espèces chimiques mesurables en FITR sont identifiées par la leur bande d'absorption correspondante, les radicaux ne sont pas représentés). A haute température, la β -scission se produit selon la voie A, conduisant à la production d'alcènes et d'alcools stables (concordant avec les composés volatils identifiés par GC-MS, Tableau 5.19). Les alcénales (à partir d'un C_{18:1}) et alcadiénales (à partir d'un C_{18:2}) également peuvent également réagir selon un mécanisme de rétro-aldolisation pour former respectivement des aldéhydes et des alcénales (Josephson and Lindsay, 1987b, a). A plus basse température, la voie B de β -scission est favorisée. Cette voie conduit à la production d'alcools instables, d'alcènes et d'aldéhydes. En présence d'oxygène, les aldéhydes peuvent être à nouveau oxydés en acides carboxyliques (Mallégol et al., 2000a; Mallégol et al., 2000b).

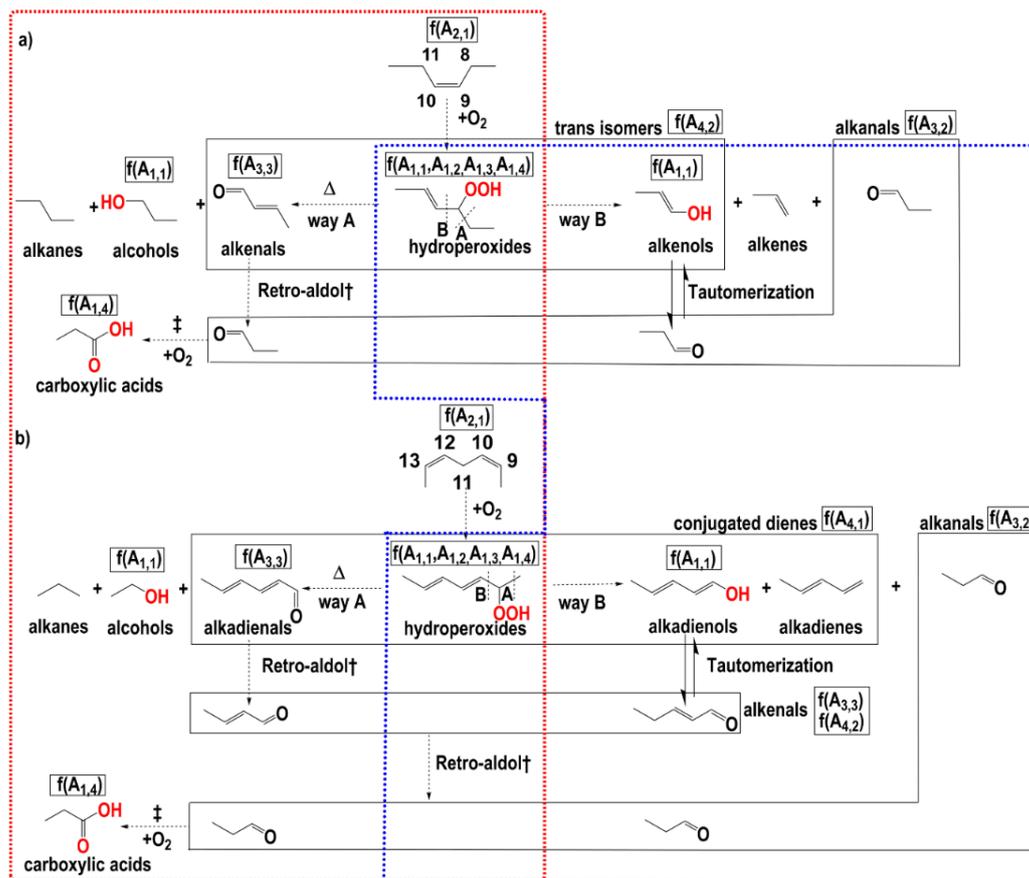


Figure 5.78 : Reconstruction des voies de décomposition et des espèces produites à partir de C18 :1 et de C18 :2 dans les deux régions de la friteuse à gradients.
 †Mécanismes de rétro-aldolisation (Josephson and Lindsay, 1987b, a; Kim Ha and Lindsay, 1991). ‡ Oxydation des aldéhydes (Mallégol et al., 2000a; Mallégol et al., 2000b)

Dans le cas de la friteuse à gradients, la plus faible concentration en espèces hydroxylées dans la zone froide s'explique à la fois des phénomènes physiques et chimiques : transport des hydroperoxydes depuis la surface où ils sont produits vers le fond de la friteuse, plus grande stabilité des hydroperoxydes dans la zone froide, production d'alcools instables (alcénols ou alcadiénols) et faible oxydation des aldéhydes en acides carboxyliques.

Les conditions de température et la dissolution de l'oxygène orientent les voies de dégradations et la nature même des espèces chimiques finalement produites.

5.5.2.4. Simulation des cinétiques d'oxydation globale dans un réacteur homogène

Les résultats précédemment présentés ont montré le fort couplage entre les conditions du procédé et les réactions d'oxydation. La température et l'oxygénation contrôlent les mécanismes d'oxydation à la fois en termes de quantité de produits, de vitesse d'oxydation et de la nature même des composés de dégradations produits.

Le modèle prédictif d'oxydation publié par Patsioura et al. (2017) est utilisé ici pour comprendre l'influence de la variation des paramètres de température et d'oxygénation associée à la conduite d'un cycle de production batch : friture, maintien en température, fermeture de la friteuse avec un capot, etc. Le Tableau 5.22 résume trois scénarios. Ces trois scénarios considèrent un même temps de chauffe (480 minutes) mais une des conditions différentes. L'ajout successif d'une étape selon les scénarios permet d'en comprendre l'effet :

- Le premier scénario (R) est choisi comme référence, il est composé d'une unique étape de 480 min à 140°C et un coefficient de transfert d'O₂, h_{O_2} de 10⁻³ m·s⁻¹ : il représente le cas de cycles d'immersion successifs (chute la température de l'huile) ;
- le second scénario (A) débute selon les mêmes paramètres que R mais pour une durée de 97 minutes uniquement. Une seconde étape de 383 minutes à 180°C est ajoutée (maintien en température sans produit).
- Le dernier scénario (B) débute comme le scénario A mais la seconde étape est raccourcie (120 minutes seulement) et une troisième étape de 263 minutes est ajoutée en maintenant la température à 180°C et en baissant h_{O_2} (simulant la fermeture de la friteuse par un capot par exemple).

Tableau 5.22 : Scénarios suivis pour étudier l'effet de conditions du procédé (température et oxygénation) sur la variation des principaux indices biochimiques associés à l'oxydation des lipides

Scenarios	Step 1 (frying)	Step 2 (heating with opened deep-fryer)	Step 3 (heating with closed deep-fryer)
R	$T_{oil} = 140^{\circ}C$ $h_{O_2} = 10^{-3} m \cdot s^{-1}$ $t = 480 \text{ min}$	-	-
A	$T_{oil} = 140^{\circ}C$ $h_{O_2} = 10^{-3} m \cdot s^{-1}$ $t = 97 \text{ min}$	$T_{oil} = 180^{\circ}C$ $h_{O_2} = 10^{-3} m \cdot s^{-1}$ $t = 383 \text{ min}$	-
B	$T_{oil} = 140^{\circ}C$ $h_{O_2} = 10^{-3} m \cdot s^{-1}$ $t = 97 \text{ min}$	$T_{oil} = 180^{\circ}C$ $h_{O_2} = 10^{-3} m \cdot s^{-1}$ $t = 120 \text{ min}$	$T_{oil} = 180^{\circ}C$ $h_{O_2} = 10^{-4} m \cdot s^{-1}$ $t = 263 \text{ min}$

La Figure 5.79 présente les cinétiques de trois indices biochimiques évaluant la concentration en hydroperoxydes (PI), diènes conjugués (CD) et en aldéhydes insaturés (PA) pour les trois scénarios R, A et B. PA représente ici une fraction des volatils dans le bain avant leur volatilisation.

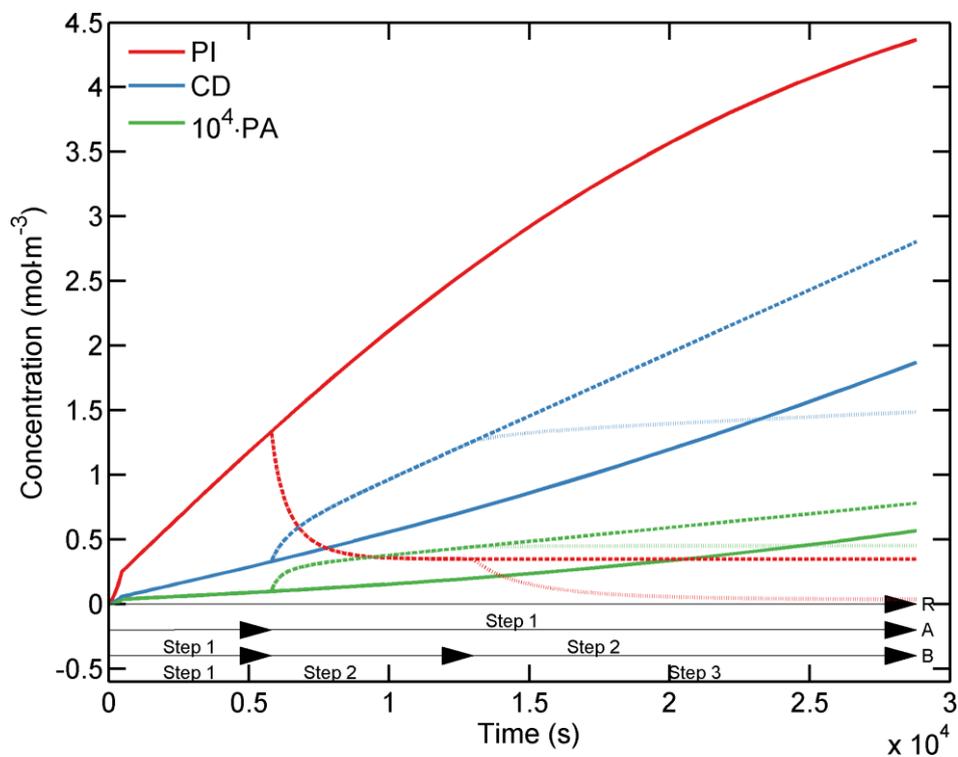


Figure 5.79 : Cinétiques de PI, CD et PA selon les scénarios R (lignes continues), A (lignes hachurées) et B (lignes pointillées)

Dans le cas du scénario de référence R, les trois indices augmentent de manière monotone. CD et PA ne présentent pas de plateau qui aurait été caractéristique d'un état stationnaire qui n'est donc pas encore atteint dans ces conditions. Le scénario B présente une rupture brutale dans les cinétiques au moment du passage à la deuxième étape (passage de 140°C à 180°C) la concentration en hydroperoxydes chute (forte décomposition thermique). La production de nombreux radicaux due à la décomposition des hydroperoxydes permet à la fois de propager rapidement la réaction (augmentation de CD) et d'accélérer les terminaisons (augmentation de PA). Après la variation brutale de CD et PA, l'augmentation se ralentit et les vitesses deviennent comparables à celles du scénario de référence. Ceci traduit que les radicaux en excès suite à la décomposition rapide des hydroperoxydes ont été consommés. Le scénario C (diminution du coefficient de transfert d'O₂) modifie également profondément les cinétiques. La concentration en hydroperoxydes diminue (moindre production et une décomposition constante). Du fait du ralentissement des réactions de propagation à cause d'une diminution de la cinétique de dissolution de l'oxygène, la concentration en diènes conjugués est fortement ralentie et

augmente selon un quasi-plateau. La production des aldéhydes est également très ralentie à cause d'une faible production de radicaux hydroperoxydes.

Les cinétiques d'oxydation sont fortement couplées aux conditions (température et surtout cinétique de dissolution de l'oxygène) et donc à la conduite du procédé.

5.5.3. Compétition égouttage/imbibition au moment du retrait d'une pomme de terre frite

5.5.3.1. Couplage des mécanismes d'imbibition et d'égouttage

Le modèle d'égouttage est modifié pour prendre en compte l'imbibition de l'huile en surface du produit vers la croûte poreuse. La Figure 5.80 illustre le modèle d'écoulement en tenant compte d'un flux à la paroi. Le débit d'huile imbibée, notée $Q_{imbibition}$, rentre en compétition avec le débit d'écoulement à la surface du produit Q_g (voir Figure 5.80a,b). Vauvre et al. (2015) ont modélisé la croûte selon un ensemble de volumes élémentaires (cellules) disposés en quinconce (une cellule repose sur trois autres cellules) plus ou connectés (Figure 5.80c). Différents profils d'imbibition ont été générés selon le niveau d'endommagement et leurs distributions entre les cellules (Figure 5.80d). Ainsi, le profil « hat shape » considère un taux endommagement croissant dans les profondeurs de la croûte. Il correspond aux profils des produits préfrits congelés industriels où les grandes cavités se situent sous la croûte. Les profils de saturation en huiles au cours de l'imbibition sont présentés sur la Figure 5.80e.

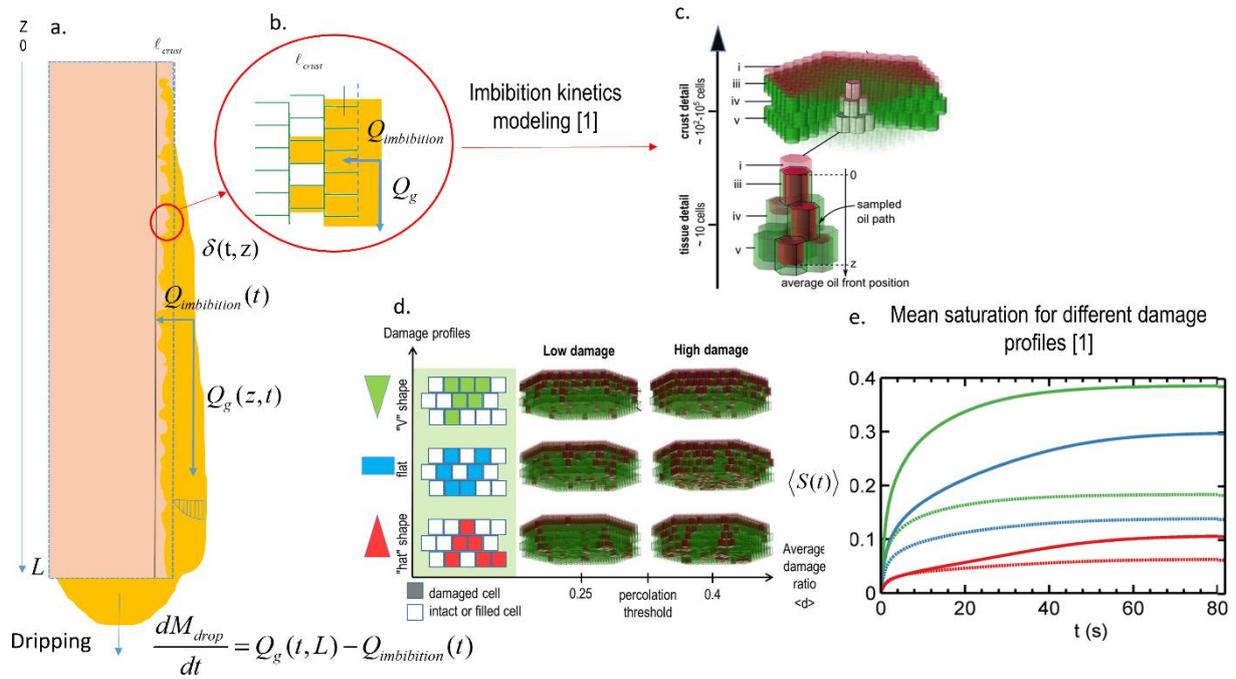


Figure 5.80 : Sophistication du modèle d'écoulement et d'égouttage par ajout d'un flux à la paroi (a) et détail dans la croûte poreuse (b). Modèle cellulaire (c), simulation de l'imbibition pour différents profils d'endommagement (d) et cinétique de la saturation moyenne selon les différents profils d'endommagement (e, ligne continues : fort ratio d'endommagement, lignes pointilles) d'après Vauvre et al. (2015).

La notion de profil de saturation en huile de la croûte, $S(t)$ est associée au modèle d'amincissement de Reynolds. La saturation d'un fluide dans un milieu poreux est définie par (Kaviany, 2001) comme étant le ratio du le volume du fluide par le volume de vide dans le milieu poreux. La saturation témoigne donc du niveau de remplissage en huile des cellules.

L'évolution de la saturation de l'huile dans la croûte a été modélisée l'échelle cellulaire puis homogénéisée à l'échelle d'un produit par Vauvre et al. (2015). En considérant une quantité d'huile en excès à la surface de la croûte (quatre cellules de $350 \mu\text{m}$ à 120°C) les profils de saturation moyenne $\langle S(t) \rangle$ ont été reconstruits pour différents profils et taux d'endommagement (voir Figure 5.80d,e). Ainsi la cinétique de saturation correspond à l'imbibition d'une croûte d'un produit préfrit congelé est associée au modèle d'amincissement de Reynolds en conditions anisotherme. Le faible débit associé à l'imbibition comparativement à l'écoulement le long de la croûte permet de poser l'hypothèse que le profil de vitesse dans le film d'huile est peu modifié. Ainsi, en première approximation, l'évolution de la hauteur du film d'huile et le débit massique d'égouttage en présence d'une imbibition, $Q_{g,i}$, s'exprime dans ce cas :

$$\begin{cases} \delta(t, L) = \sqrt{\frac{\eta(\langle T_{oil}^{(t)} \rangle) L}{\rho(\langle T_{oil}^{(t)} \rangle) g t}} - \varepsilon_{crust} \ell_{crust} \langle S(t) \rangle \\ Q_{g,i}^{(t)} = P \rho(\langle T_{oil}^{(t)} \rangle) \frac{\delta^3(t, L)}{3\eta(\langle T_{oil}^{(t)} \rangle)} g \rho(\langle T_{oil}^{(t)} \rangle) - \varepsilon_{crust} \ell_{crust} \rho(\langle T_{oil}^{(t)} \rangle) P L \frac{d\langle S(t) \rangle}{dt} \end{cases} \quad (5.24)$$

où ℓ_{crust} est l'épaisseur de la croûte et ε_{crust} la porosité de la croûte.

Le modèle de décrochage des gouttes a également été modifié de manière empirique pour rendre compte de la diminution de la masse critique de décrochage des gouttes due à l'incorporation de bulles de vapeur dans la goutte d'huile. Le coefficient α_{steam} , qui rend compte d'une masse de décrochage plus faible des gouttes est ainsi ajouté :

$$\begin{cases} \frac{dM_{droplet}}{dt} = Q_{g,i}^{(t)} \text{ quand } M_{droplet} < M_r \\ M_r^{(\tau_i, t)} = \frac{2\pi r_{drop} \gamma(\langle T_{oil}^{(t)} \rangle)}{g \alpha_{steam}} + k \gamma(\langle T_{oil}^{(t)} \rangle) \rho(\langle T_{oil}^{(t)} \rangle) \tau_i^{(-3/4)} \end{cases} \quad (5.25)$$

Les transferts thermiques entre le produit et l'huile sont ici négligés.

Le modèle (Eqs (5.24) et (5.25)) a été testé pour six scénarios $\{S_i\}_{i=1..6}$ différents dont les paramètres sont résumés dans le Tableau 5.23. Pour ces scénarios, les températures ont été considérées comme constantes.

Tableau 5.23 : Paramètres du modèle couplé d'imbibition/égouttage pour six scénarios

Scenario	S ₁	S ₂	S ₃	S ₄	S ₅	S ₆
Geometry	Parallelepiped					
Dimension (mm ³)	70x9x9					
α_{steam} (-)	3					
δ_0 (μm)	160					
ε_{crust} (-)	0.9					
Temperature (°C)	80	80	120	120	170	170
Imbibition	No	Yes	No	Yes	No	Yes
ℓ_{crust} (μm)	0	750	0	750	0	750

La Figure 5.81 présente les cinétiques de formation et de décrochage des gouttes pour les six scénarios $\{S_i\}_{i=1..6}$.

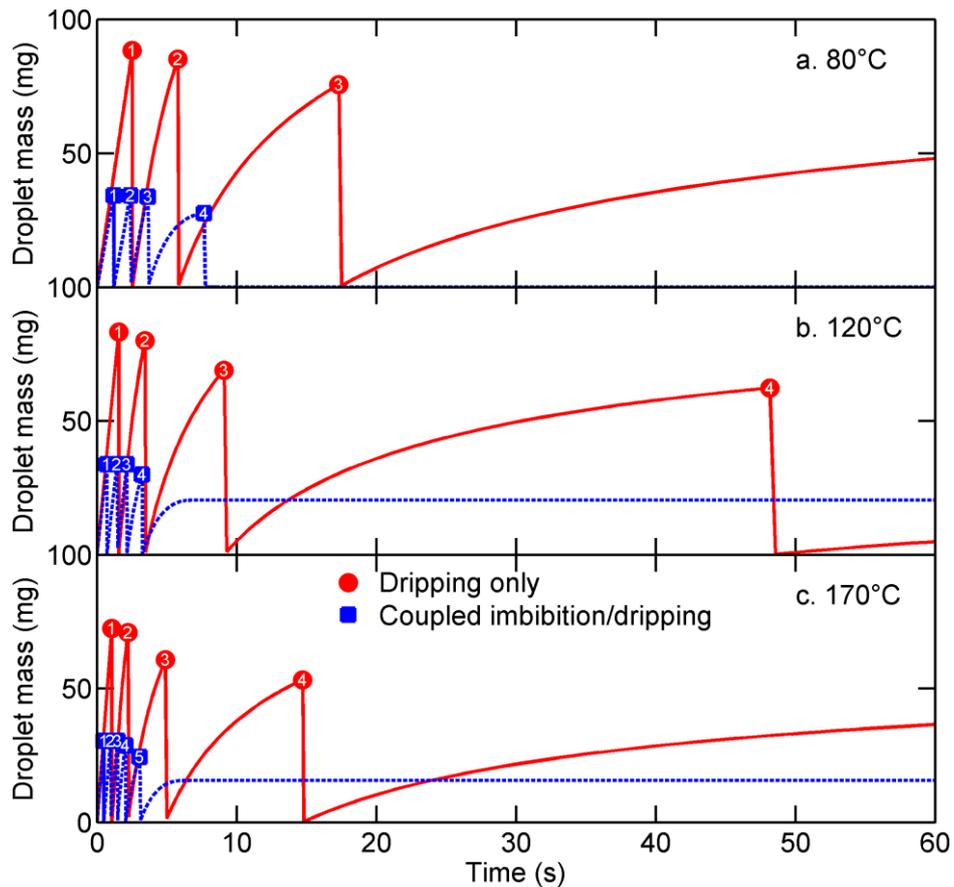


Figure 5.81 : Cinétiques modélisées de formations des gouttes à 80°C (a), 120°C (b) et 170°C (c) dans le cas d'échantillons imperméables ou présentant une croûte poreuse

Les hautes températures accélèrent la formation et le décrochage des gouttes, que ce soit pour les échantillons imperméables ou non. Ceci s'explique par une baisse de la viscosité, de la densité et de la tension de surface. Ainsi en 20 secondes dans le cas du barreau imperméable, trois gouttes se sont décrochées à 80°C (Figure 5.81a) et quatre à 170°C (Figure 5.81c). L'émission de vapeur réduit la masse de décrochage des gouttes (moins de 50 mg). La Figure 5.82 qui présente les cinétiques de teneurs en huile résiduelles confirme ces observations.

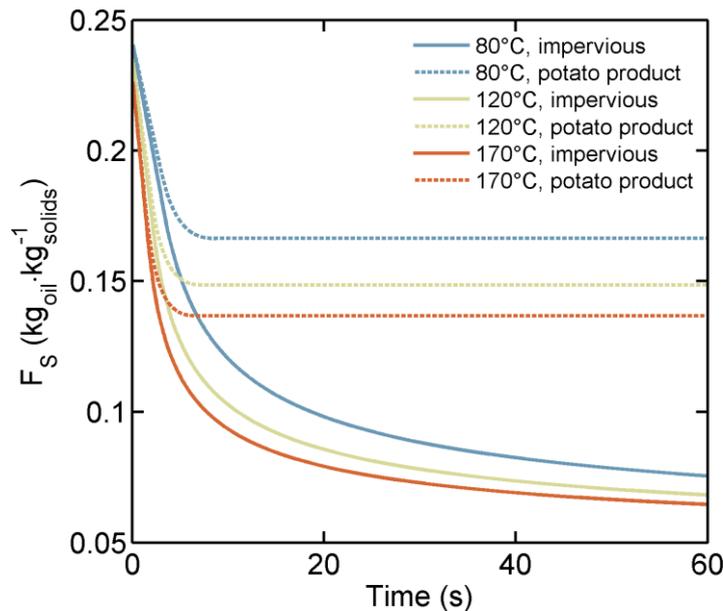


Figure 5.82 : Cinétique estimée de teneur en huile (base solide) au cours de l'égouttage à différentes températures pour des échantillons imperméables (lignes continues) et pour des échantillons de pomme de terre (lignes hachurées)

Pour conclure, la cinétique d'égouttage la plus lente se produit à basse température et quand l'égouttage est en compétition avec l'imbibition. Au contraire l'égouttage est favorisé à haute température et quand l'imbibition dans le produit est stoppée.

5.5.3.2. Comparaison du modèle avec les mesures

Les cinétiques d'égouttages prédites par le modèle sont comparées avec les mesures sur pomme de terre frite.

La Figure 5.83 présente les cinétiques cumulées de masse égouttée en comparant les cinétiques prédites dans le cas d'une frite en cours de refroidissement en sortie de bain d'huile (à 140°C et une épaisseur du film initiale de 160 μm) et les cinétiques mesurées. La prédiction dans le cas d'un matériau imperméable est aussi indiquée pour comparaison. La prédiction sur frite surestime légèrement la masse égouttée (trois gouttes et 140 mg égouttés contre 72 ± 36 mg mesurés) mais présente une bien meilleure estimation que celle réalisée sur matériau imperméable. Comme observée sur la Figure 5.81, les cinétiques prédites pour les cas imperméables et non imperméables sont relativement proches. La variabilité importante des mesures témoigne de la variabilité de la porosité effective (porosité connectée à la surface) dans les échantillons. Les mesures d'égouttage pourraient être un moyen d'estimer le taux d'endommagement d'un produit.

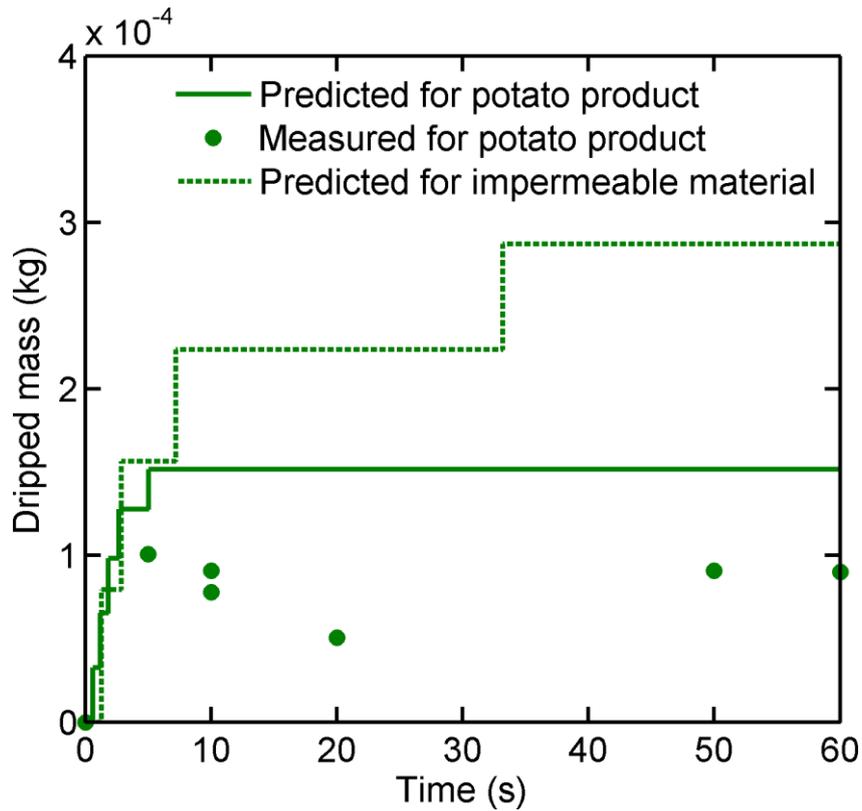


Figure 5.83 : Cinétiques de masses égouttées cumulées prédites pour des échantillons imperméables ou pour des frites et mesurées sur des frites

L'évolution de la teneur en huile est généralement présentée comme croissante au cours du refroidissement car seul le transfert de l'huile adhérente à la surface dans la croûte est considérée. En considérant de l'huile en excès à la surface d'un échantillon (retrait rapide, échantillon horizontal), la Figure 5.84 présente l'évolution de la teneur en huile totale du produit (huile imprégnée + huile de surface) en cours d'un égouttage vertical pour différentes épaisseurs initiales du film d'huile.

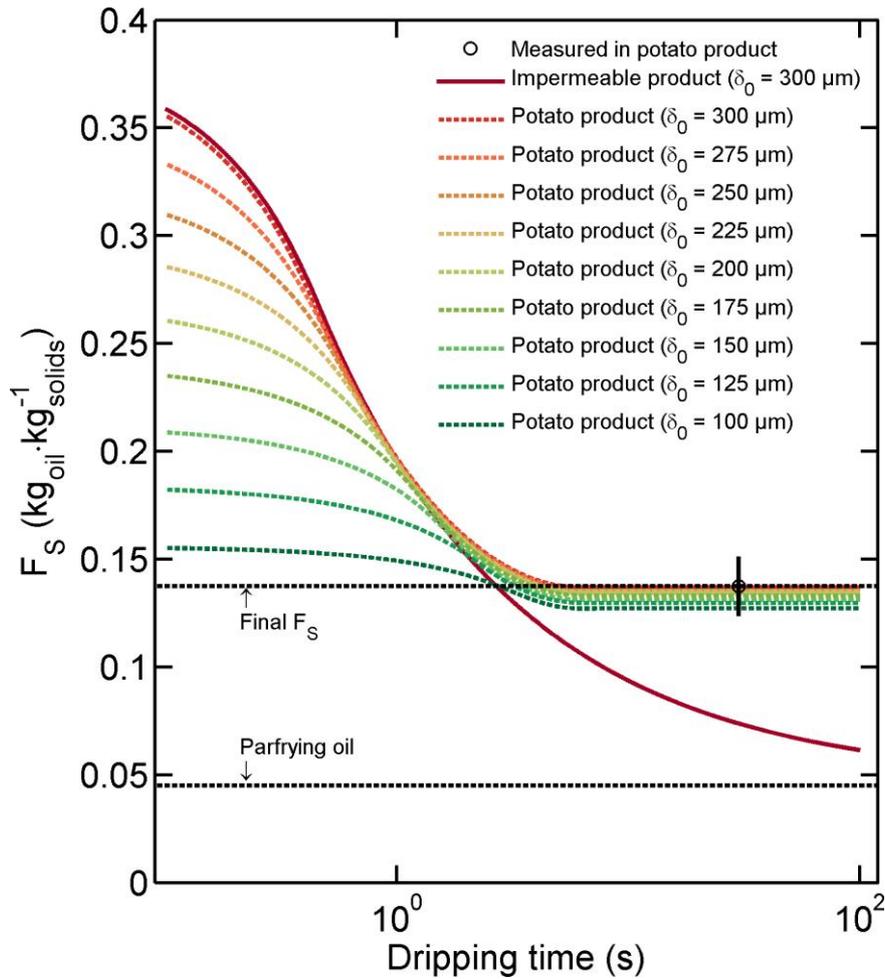


Figure 5.84 : Cinétique prédite de teneur en huile (base solide) au cours de l'égouttage. Les symboles discrets représentent les valeurs mesurées dans le § 5.4.2.2 (après 60 secondes d'égouttage d'une frite).

La teneur en huile diminue à mesure que l'huile s'égoutte. Les vitesses d'écoulement sont accélérées quand le film est plus épais. Dans le cas des frites, la teneur en huile finit par se stabiliser à des valeurs proches de celles mesurées dans le § 5.4.2.2. Une cinétique pour un produit imperméable mais contenant une quantité initiale d'huile (huile de pré-friture) est également présentée, la teneur en huile décroît rapidement puis se ralentit pour tendre vers la valeur de teneur de pré-friture, qui correspond à l'huile non écoutable du produit.

- Agmon, N., 1984. Residence times in diffusion processes. *The Journal of Chemical Physics* 81, 3644-3647.
- Balcerzyk, A., Boughattas, I., Pin, S., Balanzat, E., Baldacchino, G., 2014. First observation of HO reactivity in water under high energy ions at elevated temperature. *Physical chemistry chemical physics* : PCCP 16, 23975-23984.
- Bouchon, P., Pyle, D.L., 2005. Modelling Oil Absorption During Post-Frying Cooling: II: Solution of the Mathematical Model, Model Testing and Simulations. *Food and Bioprocesses Processing* 83, 261-272.
- Coleman, M.M., Lee, K.H., Skrovanek, D.J., Painter, P.C., 1986. Hydrogen bonding in polymers. 4. Infrared temperature studies of a simple polyurethane. *Macromolecules* 19, 2149-2157.
- Dobarganes, M.C., Marquez-Ruiz, G., Perez-Camino, M.C., 1993. Thermal stability and frying performance of genetically modified sunflower seed (*Helianthus annuus* L.) oils. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 41, 678-681.
- Dougherty, R.C., 1998. Temperature and pressure dependence of hydrogen bond strength: A perturbation molecular orbital approach. *The Journal of Chemical Physics* 109, 7372-7378.
- Dulog, L., Sanner, A., 1966. Über den thermischen zerfall tertiärer bishydroperoxide in benzol. *Tetrahedron Letters* 7, 6353-6358.
- Erkilla, I., Fung, T., Kandiah, M., Wilkins, J., Moran, J.J., Blake, J.A., 1978. Study of the accelerated oxidation of low and high erucic rapeseed oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 55, 303-309.
- Frankel, E.N., 1983. Volatile lipid oxidation products. *Progress in Lipid Research* 22, 1-33.
- Frankel, E.N., Neff, W.E., Rohwedder, W.K., Khambay, B.P., Garwood, R.F., Weedon, B.C., 1977. Analysis of autoxidized fats by gas chromatography-mass spectrometry: II. Methyl linoleate. *Lipids* 12, 908-913.
- Frankel, E.N., Neff, W.E., Selke, E., 1981. Analysis of autoxidized fats by gas chromatography-mass spectrometry: VII. Volatile thermal decomposition products of pure hydroperoxides from autoxidized and photosensitized oxidized methyl oleate, linoleate and linolenate. *Lipids* 16, 279-285.
- Georget, D.M.R., Smith, A.C., Waldron, K.W., 2002. Dynamic mechanical thermal analysis of cell wall polysaccharides extracted from lyophilised carrot *Daucus carota*. *Carbohydrate Polymers* 48, 277-286.
- Greve, L.C., McArdle, R.N., Gohlke, J.R., Labavitch, J.M., 1994. Impact of Heating on Carrot Firmness: Changes in Cell Wall Components. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 42, 2900-2906.
- Haslbeck, F., Grosch, W., Firl, J., 1983. Formation of hydroperoxides with unconjugated diene systems during autoxidation and enzymic oxygenation of linoleic acid. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Lipids and Lipid Metabolism* 750, 185-193.
- Hoff, J.E., Castro, M.D., 1969. Chemical composition of potato cell wall. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 17, 1328-1331.
- Hoffmann, G., 1962. 1-Octen-3-ol and its relation to other oxidative cleavage products from esters of linoleic acid. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 39, 439-444.
- Hopia, A., Huang, S.W., Frankel, E.N., 1996. Effect of alpha-tocopherol and trolox on the decomposition of methyl linoleate hydroperoxides. *Lipids* 31, 357-365.
- Huang, M., Kim, M.S., Chao, K., Qin, J., Mo, C., Esquerre, C., Delwiche, S., Zhu, Q., 2016. Penetration Depth Measurement of Near-Infrared Hyperspectral Imaging Light for Milk Powder. *Sensors (Basel, Switzerland)* 16, 441.
- Josephson, D.B., Lindsay, R.C., 1987a. Retro-aldol degradations of unsaturated aldehydes: Role in the formation of 4-heptenal from 2,6-nonadienal in fish, oyster and other flavors. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 64, 132-138.

Josephson, D.B., Lindsay, R.C., 1987b. Retro-Aldol Related Degradations of 2,4-Decadienal in the Development of Staling Flavors In Fried Foods. *Journal of Food Science* 52, 1186-1190.

Kajimoto, G., Nakamura, M., Yamaguchi, M., 1997. Changes in Organic Acid Components of Volatile Degradation Products during Oxidation of Oil, and Effects of Organic Acid on Increased Conductivity Determined by the Rancimat Method. *Nippon Eiyō Shokuryō Gakkaishi* 50, 223-229.

Kalogianni, E.P., Papastergiadis, E., 2014. Crust pore characteristics and their development during frying of French-fries. *Journal of Food Engineering* 120, 175-182.

Kaviany, M., 2001. *Principles of Convective Heat Transfer*, 2nd ed. Springer, New York.

Kim Ha, J., Lindsay, R.C., 1991. Volatile fatty acids in flavors of potatoes deep-fried in a beef blend. *Journal of the American Oil Chemists Society* 68, 294-298.

Lammertyn, J., Peirs, A., De Baerdemaeker, J., Nicolai, B., 2000. Light penetration properties of NIR radiation in fruit with respect to non-destructive quality assessment. *Postharvest Biology and Technology* 18, 121-132.

Lide, D.R., 2009. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 89th ed. CRC Press, Boca Raton, FL.

M., L., 1972. Possible mechanisms of autoxidative rancidity. *Lipids* 7, 671-675.

Mallégol, J., Gardette, J.-L., Lemaire, J., 1999. Long-term behavior of oil-based varnishes and paints I. Spectroscopic analysis of curing drying oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 76, 967-976.

Mallégol, J., Gardette, J.-L., Lemaire, J., 2000a. Long-term behavior of oil-based varnishes and paints. Photo- and thermooxidation of cured linseed oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 77, 257-263.

Mallégol, J., Gardette, J.L., Lemaire, J., 2000b. Long-term behavior of oil-based varnishes and paints. Fate of hydroperoxides in drying oils. *Journal of the American Oil Chemists Society* 77, 249-255.

Moya Moreno, M.C.M., Mendoza Olivares, D., Amézquita López, F.J., Peris Martínez, V., Bosch Reig, F., 1999. Study of the formation of carbonyl compounds in edible oils and fats by ¹H-NMR and FTIR. *Journal of Molecular Structure* 482-483, 557-561.

Nawar, W.W., 1984. Chemical changes in lipids produced by thermal processing. *Journal of Chemical Education* 61, 299.

Nguyen, P.M., Lyathaud, C., Vitrac, O., 2015. A Two-Scale Pursuit Method for the Tailored Identification and Quantification of Unknown Polymer Additives and Contaminants by H-1 NMR. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 54, 2667-2681.

Nishiike, T., Takamura, H., Matoba, T., 2000. Stability of Linoleic Acid Hydroperoxide in the Oil System. *Journal of Cookery Science of Japan* 33, 377-380.

NIST, 2017. Aluminium. <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=7429-90-5&Units=SI>. Accessed 25 April 2018.

Padalkar, M.V., Pleshko, N., 2015. Wavelength-dependent penetration depth of near infrared radiation into cartilage. *Analyst* 140, 2093-2100.

Patsioura, A., Ziaifar, A.M., Smith, P., Menzel, A., Vitrac, O., 2017. Effects of oxygenation and process conditions on thermo-oxidation of oil during deep-frying. *Food and Bioproducts Processing* 101, 84-99.

Pryor, W.A., 1986. Oxy-radicals and related species: their formation, lifetimes, and reactions. *Annual review of physiology* 48, 657-667.

Richaud, E., Audouin, L., Fayolle, B., Verdu, J., Matisova-Rychla, L., Rychly, J., 2012. Rate constants of oxidation of unsaturated fatty esters studied by chemiluminescence. *Chemistry and physics of lipids* 165, 753-759.

Rodenbush, C.M., Viswanath, D.S., Hsieh, F.-h., 1999. A Group Contribution Method for the Prediction of Thermal Conductivity of Liquids and Its Application to the Prandtl Number for Vegetable Oils. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 38, 4513-4519.

Rojas, E.E.G., Coimbra, J.S.R., Telis-Romero, J., 2013. Thermophysical Properties of Cotton, Canola, Sunflower and Soybean Oils as a Function of Temperature. *International Journal of Food Properties* 16, 1620-1629.

Roos, Y.H., 2010. Glass Transition Temperature and Its Relevance in Food Processing. *Annual Review of Food Science and Technology* 1, 469-496.

- Schaich, K.M., 2013. Challenges in Elucidating Lipid Oxidation Mechanisms. When, Where, and How Do Products Arise ?, in: Logan, A., Nienaber, U., Pan, X. (Eds.), Lipid Oxidation. AOCS, pp. 1-51.
- Sperling, L.H., 2006. Introduction to physical polymer science, 4th ed. John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, USA.
- Tobolsky, A.V., Metz, D.J., Mesrobian, R.B., 1950. Low Temperature Autoxidation of Hydrocarbons: the Phenomenon of Maximum Rates^{1,2}. Journal of the American Chemical Society 72, 1942-1952.
- Touffet, M., Patsioura, A., Vauvre, J.M., Da Silva, M., Nguyen, P.M., Fang, X., Jamme, F., Dumas, P., Vitrac, O., 2016. High-resolution imaging of mechanical properties using mid-Infrared Synchrotron radiation, INRA SOLEIL, 10 years, 1st ed. SOLEIL Synchrotron, Gif-sur-Yvette, p. 88.
- Touffet, M., Patsioura, A., Ziaifar, A.M., Eveleigh, L., Vitrac, O., 2018. Online reconstruction of oil oxidation kinetics and reaction schemes during deep-frying by deconvolution of ATR-FTIR spectra. Journal of Food Engineering 224, 1-16.
- 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, 1186-1190.
- van de Voort, F.R., Ismail, A.A., Sedman, J., Dubois, J., Nicodemo, T., 1994a. The determination of peroxide value by Fourier-Transform Infrared-Spectroscopy. Journal of the American Oil Chemists Society 71, 921-926.
- van de Voort, F.R., Ismail, A.A., Sedman, J., Emo, G., 1994b. Monitoring the oxidation of edible oils by Fourier transform infrared spectroscopy. Journal of the American Oil Chemists' Society 71, 243-253.
- Vauvre, J.-M., Kesteloot, R., Patsioura, A., Vitrac, O., 2014. Microscopic oil uptake mechanisms in fried products*. European Journal of Lipid Science and Technology 116, 741-755.
- Vauvre, J.M., Patsioura, A., Vitrac, O., Kesteloot, R., 2015. Multiscale modeling of oil uptake in fried products. AIChE Journal 61, 2329-2353.
- Vitrac, O., Raoult-Wack, A.L., Trystram, G., 2003. Influence of Liquid Water Transport on Heat and Mass Transfer during Deep-Far Frying, in: Welti-Chanes, J. (Ed.), Transport Phenomena in Food Processing. CRC Press, Boca Raton, Florida, USA, p. 535.
- Yildirim, O.E., Xu, Q., Basaran, O.A., 2005. Analysis of the drop weight method. Physics of Fluids 17, 062107.
- Yilgor, I., Yurtsever, E., Baysal, B., Yilgor, E., Onurhan, E., 2000. Unusual thermal decomposition kinetics of a dihydroperoxide polymerization initiator. Experimental results and theoretical calculations. Polymer Preprints America 41, 379-380.

Chapitre 6 Conclusion et perspectives

6.1. Conclusions

La friture profonde est un procédé de cuisson domestique encore très utilisé. Tous les mois de novembre dans les jours qui précèdent la célébration de Thanksgiving, Google enregistre depuis 2004 un pic de recherche aux États-Unis sur les techniques de cuisson par friture. Dans la logique d'une recherche d'une alimentation plus saine et moins calorique pour des populations essentiellement urbaines et sédentaires, des dispositifs et des produits alternatifs à la friture profonde (ex. « air-fryer ») ou aux produits frits traditionnels (ex. frites réchauffables au four traditionnel ou micro-ondes) ont été proposés. Le parti pris dans ces travaux est opposé et vise au contraire à conserver l'huile dans l'opération de cuisson. Parce qu'il s'agit d'empêcher l'huile de pénétrer dans le produit et de limiter sa dégradation, l'huile a été le principal objet d'étude. Il ne s'agit pas à proprement parler d'un point de vue nouveau et les questions d'imprégnation en huile et de thermo-oxydation ont été largement explorées depuis une quarantaine d'années. La compréhension des mécanismes est par contre beaucoup plus récente et a souligné le caractère multi-échelle et couplé des phénomènes. La percolation de l'huile dans la croûte ne peut être prédite dans le cadre de la mécanique des milieux continus dans les matrices à structures cellulaires : percolation sur des profondeurs de 2 à 4 couches cellulaires, variabilité extrême en fonction des défauts et de l'histoire du tissu, échelles de temps très disparates entre le remplissable de la première couche cellulaire et des suivantes, etc. Les résultats d'oxydation ne sont pas transposables d'une étude à une autre du fait d'un couplage très fort avec la cinétique de dissolution de l'oxygène et avec la température.

A la différence des travaux précédents, cette étude n'a pas recherché une compréhension globale mais a recherché un **approfondissement des mécanismes ignorés ou insuffisamment décrits**. Il s'agit d'un choix assumé du projet collaboratif « Fry'in : des aliments frits moins riches en matières grasses » (APP17 : 9/2014-8/2018) qui appuie ses travaux et qui était destiné à promouvoir l'innovation sur la conception et la conduite des dispositifs de friture profonde batch (à usage domestique ou pour la restauration collective) et sur les formulations des huiles de friture. Deux grands couplages ont été principalement étudiés dans leur complexité spatiale (échelle l) et temporelle (échelle t) : la contribution de l'écoulement anisotherme sur les réactions d'oxydation des triacylglycérols ($0.1 \text{ mm} \leq l \leq 300 \text{ mm}$; $1 \text{ s} \leq t \leq 8 \text{ h}$) ; la contribution de l'égouttage sur la réduction de la prise d'huile ($10 \text{ }\mu\text{m} \leq l \leq 100 \text{ mm}$; $10^{-4} \text{ s} \leq t \leq 60 \text{ s}$). La démarche utilisée a reposé sur trois approches complémentaires : expérimentale, théorique via la modélisation et numérique via la simulation. La mesure et l'observation directe ont été privilégiées avec des efforts de développement pour la cartographie ou l'imagerie de la composition chimique (par spectroscopie infrarouge dans le bain à l'échelle du centimètre), de la composition locale (par analyse d'image, spectroscopie et calorimétrie différentielle locale dans le produit à l'échelle du millimètre ou moins), des propriétés mécaniques (par imagerie multi-spectrale

température×infrarouge moyen dans le produit à l'échelle du micromètre). Les faits expérimentaux collectés dans des conditions contrôlées ont été utilisés pour développer et valider des modèles mécanistiques (physiques, physicochimiques), où les caractéristiques de l'huile (composition, réactivités, densité, viscosité, tension de surface) apparaissent explicitement en relation avec les paramètres du procédé. Cette construction permet d'étendre très largement les observables tout en identifiant les degrés de liberté utilisables pour modifier le phénomène : retarder, ralentir et orienter les réactions oxydation, la prise d'huile (huile interne, en surface ou égouttée). La simulation numérique a été utilisée pour lier les modèles entre eux : formulation lagrangienne pour l'étude de la décomposition des hydroperoxydes dans les écoulements anisothermes ; chaînage ou couplages de modèles de transferts pour décrire le transport continu ou discret de l'huile dans la croûte et à sa surface.

La très grande complexité des **réactions de thermo-oxydation des triacylglycérols** a été réduite en remarquant que les hydroperoxydes sont une forme de stockage organique (instable) du dioxygène atmosphérique. Les travaux ont montré que c'est bien cette forme « d'oxygène organique » et non celle de l'oxygène dissous qui participe à la propagation des réactions d'auto-oxydation de l'huile dans le volume du bain. Dans une cavité de type cuve de friteuse chauffée par le bas, la convection assure une distribution relativement homogène des hydroperoxydes. Leurs durées de vie varient en fonction du site allylique de leur formation (plus courte pour ceux produits à partir d'un site diallyque) et de la température. Parce que les mesures et les modèles réalisent des bilans sur les fonctions chimiques et non sur les porteurs de ces fonctions, seule une formulation apparente des schémas réactionnels est testable. Sur la base des cinétiques expérimentales et des valeurs de la littérature collectées dans des conditions similaires, une décomposition monomoléculaire de la fonction hydroperoxyde est suggérée pour la friture profonde. Cette description ne remet pas en cause la possibilité d'une décomposition « bi-fonctionnelle » des dihydroperoxydes ou d'un mécanisme concerté à trois corps de type Lindemann (i.e. avec des intermédiaires activés métastables, mécanisme de cage, etc.). Les demi-vies des hydroperoxydes d'acides gras estérifiés bi-insaturés varient entre 10 min à 180°C et 11 h à 80°C. Il en résulte une possibilité d'accumulation des hydroperoxydes dans les zones froides. La distribution des températures, des temps de séjour et des surfaces exposées à l'air contrôlent l'homogénéité des réactions d'oxydation dans le bain. Des simulations tridimensionnelles instationnaires détaillent les processus physiques sous-jacents. Dans les conditions réelles d'oxygénation, la production des hydroperoxydes est limitante et exclusivement en surface alors que leur décomposition endothermique est homogène dans la masse. Il s'en suit une importante recombinaison des radicaux hydroperoxydes et alkyles en anoxie (réactions de terminaison), qui conduit à la production de composés de scission pour les premiers et à des composés réticulés ou polymérisés pour les seconds. Les aldéhydes sont les produits majorités de scissions en conditions d'oxygène limitantes ; ils sont suroxydés en acides dans des conditions plus sévères. Les couplages entre les transferts d'oxygène, les cinétiques d'oxydation et les bilans dans les

principaux produits (volatiles ou non) ont été modélisés et comparés avec l'expérience. La méthodologie de mesure en infrarouge moyen permet de mesurer localement la concentration des principales fonctions chimiques (une dizaine) et de tester des schémas réactionnels in-situ. Il a été ainsi montré que la température et l'oxygénation orientait la nature des composés de scission terminaux.

La prise d'huile est aujourd'hui mieux comprise par l'industrie. Elle est associée à la fois à la percolation spontanée de l'huile sur les surfaces poreuses et à la percolation forcée de l'huile au cours du refroidissement de la vapeur en équilibre à l'intérieur des cellules. Les travaux ont exploré des aspects méconnus de l'imprégnation : les conditions nécessaires à une imprégnation en cours de friture, les conditions d'adhésion et d'écoulement de l'huile au cours du retrait et de l'égouttage. La pénétration de l'huile au cours de la friture se produit exclusivement dans les produits préfrits congelés. L'imprégnation qui en résulte est relativement faible (moins de 6% de la teneur en huile finale) mais n'obéit à aucune des descriptions précédemment proposées. Parce qu'elle reste localisée et orientée indépendamment de la teneur eau locale et des plans de symétrie du produit, elle est particulièrement remarquable. Les méthodologies développées (marquage et observations directes) ont permis de montrer que ce transfert était la conséquence indirecte d'un transport de la vapeur des régions en ébullition vers les régions congelées le long de fractures dans le produit. En l'absence d'une de ces conditions (glace, fracture, défaut de surface), le transfert est interrompu. Les forces créées par la condensation de la vapeur permettent même d'imprégner y compris le cœur humide du produit. L'égouttage de l'huile au cours du retrait du produit repose sur un mécanisme complexe et rapide, qui obéit dans ses grandes lignes à des mécanismes déjà décrits dans la littérature. Au cours du retrait, le produit charrie un volume d'huile qui s'organise en film d'abord supporté par la surface du bain (première partie du retrait) puis s'écoule lors du détachement du volume charrié. Les observations ont montré que l'écoulement subséquent obéit à une loi d'amincissement de Reynolds qui alimente la formation de gouttes et leur décrochage, quand une masse critique est atteinte. La dynamique de décrochage des gouttes formées à l'extrémité de barreaux métalliques a permis de vérifier non seulement les mécanismes mais également les principales lois semi-empiriques proposées pour décrire ce type de phénomènes. Le modèle obtenu est particulièrement prédictif et reproduit les effets géométriques, de la vitesse de sortie du bain, de la température, etc. Il n'est toutefois pas applicable directement aux produits réels car i) la masse critique de décrochage est réduite par la présence d'un film de vapeur, ii) la surface du produit est rugueuse et iii) l'amincissement de l'huile a pour origine la contraction thermique de l'huile et son imbibition dans la croûte. Une description plus complète de l'égouttage de produits réels a été proposée en combinant le modèle précédent avec les prédictions du modèle microscopique d'imprégnation proposé par Vauvre et al. (2015). Parce que ce dernier considère un excès d'huile en surface, il permet un couplage naturel avec le modèle d'amincissement du film. Les prédictions sont en accord avec l'expérience tant sur les aspects cinétiques que sur la distribution de l'huile finale. Sur la base d'une masse d'huile initialement

charriée tel que l'épaisseur initiale du film d'huile est d'environ 200 μm , 65% de l'huile sera égouttée dès les deux premières secondes. Les 35% restants se répartissent entre 5% à l'extrême surface et 30% dans la croûte. La répartition entre la surface et la croûte dépend significativement de la température et de la profondeur du réseau percolant. Les lois cinétiques correspondantes ont été établies. Il est remarquable que la quantité d'huile du produit dépende d'un petit nombre (discret) de gouttes (2 à 4) qui n'obéit pas par définition à la loi des grands nombres et des mécanismes stationnaires de type Poisson (l'ordre des gouttes est important).

6.2. Perspectives

Les travaux ont pour objectif d'alimenter une démarche d'innovation et de redéfinition de l'opération de friture profonde. Afin de ne pas limiter les revendications de propriétés industrielles futures, ce mémoire ne discute pas des possibilités technologiques de type conception et conduite d'équipements, formulation de produits frits et d'huile, prétraitements éventuels... Une remise en perspective de l'opération est discutée ici.

L'opération de friture profonde souffre d'un niveau de description inférieur aux autres opérations unitaires de transformation des aliments. Elle a toutefois été détournée de nombreuses pour des applications non alimentaires originales : prétraitement de bois ronds, séchage de boues, torréfaction de fèves cacao ou de grains café, prétraitements de produits oléagineux avant pressage.... A chaque fois, l'étude du caractère multifonctionnel de l'opération a permis d'orienter les fonctions et transformations réalisées par l'opération à l'effet recherché.

Au regard du seul critère d'intensification des flux, la friture profonde est l'une de plus efficaces de toutes les opérations de cuisson, séchage, texturation... L'utilisation d'une phase condensée à haut point d'ébullition optimise le cycle de Carnot :

- entre la source chaude (élément chauffant) et le produit froid lors de l'étape d'immersion ;
- mais également entre la source chaude (produit) et l'air ambiant lors de la remise en température du produit.

Les transferts de chaleur particulièrement intenses créent les conditions favorables au travail des forces de volume (convection de l'huile dans le bain, génération/condensation de la vapeur, contraction de l'huile). Cette description macroscopique est suffisante pour permettre le dimensionnement et la conduite de l'opération tout comme l'optimisation de ses performances énergétiques mais est très insuffisante pour décrire et orienter l'écoulement, la percolation de l'huile ou son égouttage, limiter les réactions d'oxydation... Les mécanismes associés à ces phénomènes irréversibles sont gouvernés essentiellement par des processus entropiques ou chimiques. La combinaison de plusieurs contributions

(espèces radicalaires, écoulements, défauts, conditions initiales...) et échelles de temps oriente l'évolution du système global avec une dépendance plus ou moins grande avec les conditions opératoires. Parce que l'opération est réalisée totalement hors équilibre et en l'absence de régime stationnaire, les détails microscopiques (réactivités, mouillage, imbibition, égouttage) de l'opération apparaissent donc difficilement contrôlables. Il pourrait ainsi être tentant de contourner le problème en supprimant partiellement ou complètement l'huile de l'opération. Quel intérêt aurait-on d'utiliser des potentiels si élevés pour produire une vapeur surchauffée de 120°C à 150°C que l'on peut difficilement réutiliser pour réchauffer l'huile à 170°C ou 180°C. Le nombre de dévaluation de l'énergie (Wenterodt and Herwig, 2014) appliqué à la friture est sans appel, la perte exergetique est considérable. Pourquoi donc dépenser tant d'énergie pour finalement endommager l'huile et la perdre par absorption dans le produit ?

Une perspective plus réjouissante est offerte par les mots de Illya Prigogine (1977) : « *The laws of equilibrium are universal. However, far from equilibrium the behavior may become very specific. This is of course a welcome circumstance,...* ». Ce point de vue n'est pas classique en génie des procédés mais commence à trouver des applications dans de nombreux domaines, où l'on cherche, par exemple, à organiser la matière sur des surfaces, dans des assemblages, etc. (un exemple récent est donné par Packwood et al. (2017)). Dans le cas de l'imprégnation en huile, le principe des structures dissipatives cher à Prigogine (lire un de ses textes de vulgarisation dans Prigogine et al. (1972)) pourrait être reformulé ainsi :

« L'imprégnation en huile domine au voisinage de l'équilibre quand le produit est remis en température en lit : la distribution spatiale des gouttes et des films d'huile est maximisée. Les gouttes et les films d'huile peuvent être au contraire organisés loin de l'équilibre quand les écoulements et transferts de chaleur sont les plus intenses. Loin de l'équilibre, des lois non linéaires spécifiques gouvernent l'évolution du système produit-huile. Elles sont responsables d'instabilités et tous les points métastables gouvernés par un équilibre entre forces antagonistes peuvent conduire à des issues différentes et irréversibles ».

Ces considérations sont en apparence très théoriques, mais à bien y réfléchir, quand on retire une frite du bain par son extrémité : l'huile n'a que trois choix : retourner dans le bain, adhérer au produit ou pénétrer le produit. La première alternative et la troisième sont irréversibles. Ces travaux ont montré que le débit d'écoulement global de l'huile charriée obéit à deux contributions opposées :

$$Q_g = \frac{P\rho^2\delta^3g}{3\eta} - \varepsilon_{crust}\ell_{crust}\rho PL \frac{d\langle S(t) \rangle}{dt} \quad (1.26)$$

L'écoulement gravitaire (premier terme) est dominé par les efforts visqueux alors et l'imbibition dans la croûte (second terme) dépend du bilan des pressions entre les compartiments liquides (huile) et gazeux (air, vapeur et ses mélanges). Une augmentation de la température sera favorable à l'égouttage par thermodilatation du film d'huile (augmentation de la vitesse de chute) et baisse de la viscosité cinématique. De la même manière, des huiles plus fluides favoriseront l'écoulement. La réduction du nombre de points d'entrées de l'huile, les écoulements biphasiques air-huile modifient considérablement et dans des proportions considérables les dynamiques d'imbibition.

Les concepts de points opérationnels métastables par sont esquissés dans les Tableau 6.1 et Tableau 6.2. Les travaux futurs devront élargir les possibles en permettant de décrire mieux les processus entropiques qui participent aux réactions d'oxydation et de prise d'huile. L'étude de la filiation des radicaux et de leurs réactivités croisées est une priorité, par exemple en substituant le dioxygène par du monoxyde d'azote pour obtenir des produits oxydés (amines primaires, secondaires et tertiaires) plus facilement différenciables en spectroscopie infrarouge. La construction d'un modèle stochastique de l'écoulement pour un lit de frites a été imaginée sur le papier mais n'a pas encore été implémentée. Un simulateur construit des produits en bulks permettra d'approcher au mieux les conditions robustes d'égouttage et réduction de la prise d'huile.

Tableau 6.1 : Possibilités de bifurcations pour contrôler l'imprégnation en huile

	En cours de friture	Remise en température
Imprégnation en huile	Pression externe >> pression interne	Pression externe >> pression interne ou Pression capillaire > pression atmosphérique
Pas d'imprégnation en huile	Pression interne > Pression capillaire de l'huile et/ou milieu poreux déjà saturé	Forces capillaires < efforts visqueux Pression interne > pression capillaire Obstruction par des bulles
Pas de contact ou d'adhésion avec la surface du produit	Film de vapeur	Film de vapeur et écoulement tangentiel de l'huile (gravitaire, centrifuge...)
Augmenter l'écoulement gravitaire	-	Augmenter la température durant l'écoulement (thermodilatation du film d'huile et baisse de la viscosité) Diminuer la porosité effective de la croûte Diminuer l'épaisseur de la croûte Orienter le produit verticalement Ne pas utiliser un empilement
Faciliter le décrochage des gouttes	-	Augmenter l'écoulement gravitaire Réduire la surface d'accroche des gouttes Augmenter la température durant l'égouttage (réduction de la tension de surface) Destabiliser les gouttes par un film de vapeur

Tableau 6.2 : Possibilités de bifurcations pour contrôler les réactions d'oxydation

	Stratégie à considérer
Réduire la production d'hydroperoxydes	Limiter la dissolution de l'oxygène
Décomposer les hydroperoxydes	Augmenter la température en anoxie.
Réduire la production de composés volatiles	Limiter la production d'hydroperoxydes Diluer l'huile oxydée par de l'huile vierge.
Décomposer les composés odorants (esters, aldéhyde)	Oxyder l'huile à haute température en présence d'oxygène.
Réduire la production de polymères et de composés responsables de l'encrassement	Limiter la production d'hydroperoxydes Diluer l'huile oxydée par de l'huile vierge.

Références bibliographiques

- Achimsky, L., Audouin, L., Verdu, J., Rychlá, L., Rychlý, J., 1999. The effect of oxygen pressure on the rate of polypropylene oxidation determined by chemiluminescence. *European Polymer Journal* 35, 557-563.
- Achir, N., Vitrac, O., Trystram, G., 2009. Heat and mass transfer during frying, *Advances in Deep-Fat Frying*. CRC Press, Boca-Raton, pp. 5-32.
- Achir, N., Vitrac, O., Trystram, G., 2010. Direct observation of the surface structure of French fries by UV-VIS confocal laser scanning microscopy. *Food Research International* 43, 307-314.
- AFNOR, 2009. Corps gras d'origines animale et végétale - Détermination de l'indice d'acide et de l'acidité. Norme NF EN ISO 660. AFNOR, Paris, France.
- AFNOR, 2011. Corps gras d'origines animale et végétale - Détermination de l'absorbance dans l'ultraviolet, exprimée sous la forme d'extinction spécifique en lumière ultraviolette. Norme NF EN ISO 3656. AFNOR, Paris, France.
- Agmon, N., 1984. Residence times in diffusion processes. *The Journal of Chemical Physics* 81, 3644-3647.
- Aguilera, J.M., Gloria, H., 1997. Determination of Oil in Fried Potato Products by Differential Scanning Calorimetry. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 45, 781-785.
- Al-Khusaibi, M., Gordon, M.H., Lovegrove, J.A., Niranjan, K., 2012. Provenance of the Oil in Par-Fried French Fries after Finish Frying. *Journal of Food Science* 77, E32-E36.
- AOCS, 1999. Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society. Method Cd 18-90. D. Firestone, Champaign, IL, USA.
- AOCS, 2004. Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society, Champaign, IL, USA.
- AOCS, 2009. Determination of cis-trans, saturated, monounsaturated and polyunsaturated fatty acids in vegetable or non-ruminant oils and fats by capillary GLC, in: AOCS, t.e. (Ed.), *Approved 2005, Official Methods and Recommended Practices of the AOCS*, Champaign, IL.
- AOCS, 2011. Hydroxyl Values of Fatty Oils and Alcohols: AOCS Official Method Cd 13-60, in: Firestone, D. (Ed.), *Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society*, 6th ed. AOCS Press, Champaign, IL, USA.
- Arroyo, M.P., Savirón, J.M., 1992. Rayleigh-Bénard convection in a small box: spatial features and thermal dependence of the velocity field. *Journal of Fluid Mechanics* 235, 325-348.
- Audouin, L., Gueguen, V., Tcharkhtchi, A., Verdu, J., 1995. "Close loop" mechanistic schemes for hydrocarbon polymer oxidation. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 33, 921-927.
- Audouin, L., Langlois, V., Verdu, J., Debruijn, J.C.M., 1994. Role of oxygen diffusion in polymer aging - kinetic and mechanical aspects. *Journal of Materials Science* 29, 569-583.
- Bailey, K.C., 1936. Determination of Surface Tension by the Drop-Weight Method. *Nature* 137, 323.
- Baillères, H., Meot, J.M., Vitrac, O., Wack, A.L., 1999. Procédé et dispositif pour le traitement du bois ou des matériaux similaires. CIRAD, France.
- Balcerzyk, A., Boughattas, I., Pin, S., Balanzat, E., Baldacchino, G., 2014. First observation of HO reactivity in water under high energy ions at elevated temperature. *Physical chemistry chemical physics* : PCCP 16, 23975-23984.
- Bateman, L., Hughes, H., 1952. 895. The thermal decomposition of cyclohexenyl hydroperoxide in hydrocarbon solvents. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 4594-4601.
- Bateman, L., Hughes, H., Morris, A.L., 1953. Hydroperoxide decomposition in relation to the initiation of radical chain reactions. *Discussions of the Faraday Society* 14, 190-199.
- Bell, E.R., Raley, J.H., Rust, F.F., Seubold, F.H., Vaughan, W.E., 1951. Reactions of free radicals associated with low temperature oxidation of paraffins. *Discussions of the Faraday Society* 10, 242-249.
- Ben Hassine, M., Naït-Abdelaziz, M., Zaïri, F., Colin, X., Tourcher, C., Marque, G., 2014. Time to failure prediction in rubber components subjected to thermal ageing: A combined approach based upon the intrinsic defect concept and the fracture mechanics. *Mechanics of Materials* 79, 15-24.
- Benson, S.W., 1968. Some Current Views of the Mechanism of Free Radical Oxidations, in: Mayo, F.R. (Ed.), *Oxidation of Organic Compounds*, pp. 143-153.
- Bilous, O., Amundson, N.R., 1955. Chemical reactor stability and sensitivity. *AIChE Journal* 1, 513-521.

- Bolland, J.L., Gee, G., 1946a. Kinetic studies in the chemistry of rubber and related materials. II. The kinetics of oxidation of unconjugated olefins. *Transactions of the Faraday Society* 42, 236-243.
- Bolland, J.L., Gee, G., 1946b. Kinetic studies in the chemistry of rubber and related materials. III. Thermochemistry and mechanisms of olefin oxidation. *Transactions of the Faraday Society* 42, 244-252.
- Bolland, J.L., ten Have, P., 1949. Kinetic studies in the chemistry of rubber and related materials. VII. The mechanism of chain propagation in the oxidation of polyisoprenes. *Transactions of the Faraday Society* 45, 93-100.
- Bornong, B.J., 1964. The Effect of Surface Roughness on Fluid Drainage from Metal Surfaces. *A S L E Transactions* 7, 383-388.
- Bouchon, P., Hollins, P., Pearson, M., Pyle, D.L., Tobin, M.J., 2001. Oil distribution in fried potatoes monitored by infrared microspectroscopy. *Journal of Food Science* 66, 918-923.
- Bouchon, P., Pyle, D.L., 2004. Studying Oil Absorption in Restructured Potato Chips. *Journal of Food Science* 69, FEP115-FEP122.
- Bouchon, P., Pyle, D.L., 2005a. Modelling oil absorption during post-frying cooling - I: Model development. *Food and Bioproducts Processing* 83, 253-260.
- Bouchon, P., Pyle, D.L., 2005b. Modelling Oil Absorption During Post-Frying Cooling: II: Solution of the Mathematical Model, Model Testing and Simulations. *Food and Bioproducts Processing* 83, 261-272.
- Brady, A.P., Brown, A.G., 1954. Mechanical Properties of the Surface Films of an Aqueous Solution of Detergents, in: Sobotka (Ed.), *Monomolecular Layers*, Washington.
- Chang, C.-C., Wu, C.-J., Sheng, Y.-J., Tsao, H.-K., 2015. Spontaneous self-coating of a water drop by flaky copper powders: critical role of the particle shape. *Soft Matter* 11, 4469-4475.
- Cheikhousman, R., Zude, M., Bouveresse, D.J.-R., Léger, C.L., Rutledge, D.N., Birlouez-Aragon, I., 2005. Fluorescence spectroscopy for monitoring deterioration of extra virgin olive oil during heating. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 382, 1438-1443.
- Chen, W.A., Chiu, C.P., Cheng, W.C., Hsu, C.K., Kuo, M.I., 2013. Total Polar Compounds and Acid Values of Repeatedly Used Frying Oils Measured by Standard and Rapid Methods. *Journal of Food and Drug Analysis* 21, 58-65.
- Choe, E., Min, D.B., 2007. Chemistry of Deep-Fat Frying Oils. *Journal of Food Science* 72, 77-86.
- Christodouleas, D., Fotakis, C., Papadopoulos, K., Dimotikali, D., Calokerinos, A.C., 2012. Luminescent Methods in the Analysis of Untreated Edible Oils: A Review. *Analytical Letters* 45, 625-641.
- Coleman, M.M., Lee, K.H., Skrovanek, D.J., Painter, P.C., 1986. Hydrogen bonding in polymers. 4. Infrared temperature studies of a simple polyurethane. *Macromolecules* 19, 2149-2157.
- Combe, N., Rossignol-Castera, A., 2010. Huiles végétales et friture. *Cahiers de Nutrition et de Diététique* 45, S44-S51.
- Coquillat, M., Verdu, J., Colin, X., Audouin, L., Nevier, R., 2007. Thermal oxidation of polybutadiene. part 1: Effect of temperature, oxygen pressure and sample thickness on the thermal oxidation of hydroxyl-terminated polybutadiene. *Polymer Degradation and Stability* 92, 1326-1333.
- Cortés, P., Badillo, G., Segura, L., Bouchon, P., 2014. Experimental evidence of water loss and oil uptake during simulated deep-fat frying using glass micromodels. *Journal of Food Engineering* 140, 19-27.
- Cortés, P., Segura, L., Kawaji, M., Bouchon, P., 2015. The effect of gravity on moisture loss and oil absorption profiles during a simulated frying process using glass micromodels. *Food and Bioproducts Processing* 95, 133-145.
- Costa, R.M., Oliveira, F.A.R., Delaney, O., Gekas, V., 1999. Analysis of the heat transfer coefficient during potato frying. *Journal of Food Engineering* 39, 293-299.
- Costa, R.M., Oliveira, F.A.R., Gekas, V., 1997. Application of image analysis to the study of water losses from potato slices during frying, in: Howitt, R. (Ed.), *Seventh international congress on engineering and food, ICEF97*. Sheffield Academic Press, Sheffield, UK, pp. 157-160.
- Datta, A.K., 2007a. Porous media approaches to studying simultaneous heat and mass transfer in food processes. I: Problem formulations. *Journal of Food Engineering* 80, 80-95.

- Datta, A.K., 2007b. Porous media approaches to studying simultaneous heat and mass transfer in food processes. II: Property data and representative results. *Journal of Food Engineering* 80, 96-110.
- Dawson, G., Lee, S., Juel, A., 2013. The trapping and release of bubbles from a linear pore. *Journal of Fluid Mechanics* 722, 437-460.
- de Gennes, P.G., Brochard-Wyart, F., Quere, D., 2004. *Hydrodynamics of Interfaces: Thin Films, Waves, and Ripples, Capillarity and Wetting Phenomena*, 1 ed. Springer-Verlag, New York, USA, p. 292.
- Dehghani, S., Hosseini, S.V., Regenstein, J.M., 2018. Edible films and coatings in seafood preservation: A review. *Food Chemistry* 240, 505-513.
- Denisov, E.T., 1973. Elemental reactions of oxidation inhibitors. *Uspekhi Khimii* 42, 361-390.
- Denisov, E.T., B., A.e.I., 2005. *Oxidation and Antioxidants in Organic Chemistry and Biology* Taylor & Francis, Boca Raton, FL 33487-2742.
- Dobarganes, M.C., Marquez-Ruiz, G., Perez-Camino, M.C., 1993. Thermal stability and frying performance of genetically modified sunflower seed (*Helianthus annuus* L.) oils. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 41, 678-681.
- Dougherty, R.C., 1998. Temperature and pressure dependence of hydrogen bond strength: A perturbation molecular orbital approach. *The Journal of Chemical Physics* 109, 7372-7378.
- Dubois, J., vandeVoort, F.R., Sedman, J., Ismail, A.A., Ramaswamy, H.R., 1996. Quantitative Fourier transform infrared analysis for anisidine value and aldehydes in thermally stressed oils. *Journal of the American Oil Chemists Society* 73, 787-794.
- Dugan, L.R., Beadle, B.W., Henick, A.S., 1949. An infrared absorption study of autoxidized methyl linoleate. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 26, 681-685.
- Dullien, F.A.L., 1992. *5 - Multiphase Flow of Immiscible Fluids in Porous Media, Porous Media (Second Edition)*. Academic Press, San Diego, pp. 333-485.
- Dulog, L., Sanner, A., 1966. Über den thermischen zerfall tertiärer bishydroperoxide in benzol. *Tetrahedron Letters* 7, 6353-6358.
- Durán, M., Pedreschi, F., Moyano, P., Troncoso, E., 2007. Oil partition in pre-treated potato slices during frying and cooling. *Journal of Food Engineering* 81, 257-265.
- Erickson, D., Li, D., Park, C.B., 2002. Numerical Simulations of Capillary-Driven Flows in Nonuniform Cross-Sectional Capillaries. *Journal of Colloid and Interface Science* 250, 422-430.
- Erkilla, I., Fung, T., Kandiah, M., Wilkins, J., Moran, J.J., Blake, J.A., 1978. Study of the accelerated oxidation of low and high erucic rapeseed oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 55, 303-309.
- European Commission, 2017. COMMISSION REGULATION (EU) 2017/2158 of 20 November 2017 establishing mitigation measures and benchmark levels for the reduction of the presence of acrylamide in food. *Official Journal of the European Union* L304, 24-44.
- Fairchild, M.D., 2013. *Color appearance models*, 3rd ed. John Wiley & Sons, Chichester, West Sussex, PO198SG, UK, p. 450.
- Farkas, B.E., Singh, R.P., Rumsey, T.R., 1996. Modeling heat and mass transfer in immersion frying. I, model development. *Journal of Food Engineering* 29, 211-226.
- Fasina, O.O., Colley, Z., 2008. Viscosity and Specific Heat of Vegetable Oils as a Function of Temperature: 35°C to 180°C. *International Journal of Food Properties* 11, 738-746.
- Fayolle, B., Audouin, L., George, G.A., Verdu, J., 2002. Macroscopic heterogeneity in stabilized polypropylene thermal oxidation. *Polymer Degradation and Stability* 77, 515-522.
- Florio, G.M., Zwier, T.S., Myshakin, E.M., Jordan, K.D., Sibert, E.L., 2003. Theoretical modeling of the OH stretch infrared spectrum of carboxylic acid dimers based on first-principles anharmonic couplings. *The Journal of Chemical Physics* 118, 1735-1746.
- Frankel, E.N., 1983. Volatile lipid oxidation products. *Progress in Lipid Research* 22, 1-33.
- Frankel, E.N., 1984. Chemistry of free-radical and singlet oxidation of lipids. *Progress in Lipid Research* 23, 197-221.
- Frankel, E.N., 1991. Review. Recent advances in lipid oxidation. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 54, 495-511.

- Frankel, E.N., 2005. Lipid oxidation, 2nd ed. The Oily Press, 80 High Street, Sawston, Cambridge CB22 3HJ, UK.
- Frankel, E.N., Garwood, R.F., Khambay, B.P.S., Moss, G.P., Weedon, B.C.L., 1984. Stereochemistry of olefin and fatty-acid oxidation .3. The allylic hydroperoxides from the autoxidation of methyl oleate. *Journal of the Chemical Society-Perkin Transactions 1*, 2233-2240.
- Frankel, E.N., Garwood, R.F., Vinson, J.R., Weedon, B.C.L., 1982. Stereochemistry of olefin and fatty-acid oxidation .1. Autoxidation of hexene and hepta-2,5-diene isomers. *Journal of the Chemical Society-Perkin Transactions 1*, 2707-2713.
- Frankel, E.N., Neff, W.E., Rohwedder, W.K., Khambay, B.P., Garwood, R.F., Weedon, B.C., 1977. Analysis of autoxidized fats by gas chromatography-mass spectrometry: II. Methyl linoleate. *Lipids* 12, 908-913.
- Frankel, E.N., Neff, W.E., Selke, E., 1981. Analysis of autoxidized fats by gas chromatography-mass spectrometry: VII. Volatile thermal decomposition products of pure hydroperoxides from autoxidized and photosensitized oxidized methyl oleate, linoleate and linolenate. *Lipids* 16, 279-285.
- Fridovich, S.E., Porter, N.A., 1981. Oxidation of arachidonic-acid in micelles by superoxide and hydrogen-peroxide. *Journal of Biological Chemistry* 256, 260-265.
- Fukuzumi, K., Kobayashi, E., 1972. Quantitative determination of methyl octadecadienoate hydroperoxides by infrared spectroscopy. *Journal of the American Oil Chemists Society* 49, 162-165.
- Fukuzumi, K., Miyakawa, T., Morohira, H., 1965. Monomeric dihydroperoxide concentrates from autoxidized methyl docosahexaenoate. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 42, 717-720.
- Gamble, D.L., Barnett, C.E., 1940. Infrared Absorption Spectra of Drying Oils. *Industrial & Engineering Chemistry* 32, 375-378.
- Georget, D.M.R., Smith, A.C., Waldron, K.W., 2002. Dynamic mechanical thermal analysis of cell wall polysaccharides extracted from lyophilised carrot *Daucus carota*. *Carbohydrate Polymers* 48, 277-286.
- Gerde, J.A., Hammond, E.G., White, P.J., 2011. Influence of Polydimethylsiloxane on the Oxygen Concentration of Oils at Various Temperatures. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 88, 925-929.
- Gertz, C., 2000. History of deep-fat frying and legal regulations, in: DGF (Ed.), 3rd International Symposium on Deep Fat Frying : Optimal Operation, Hagen, Germany.
- Gertz, C., Aladedunye, F., Matthäus, B., 2014. Oxidation and structural decomposition of fats and oils at elevated temperatures. *European Journal of Lipid Science and Technology* 116, 1457-1466.
- Gharby, S., Harhar, H., Boulbaroud, S., Bouzoubaâ, Z., el Madani, N., Chafchaoui, I., Charrouf, Z., 2014. The stability of vegetable oils (sunflower, rapeseed and palm) sold on the Moroccan market at high temperature. *International Journal of Chemical and Biochemical Sciences* 5, 47-54.
- Ghosh, S.K., 2006. Functional Coatings and Microencapsulation: A General Perspective, Functional Coatings. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, pp. 1-28.
- Gillet, G., Vitrac, O., Desobry, S., 2011. A fast method to assess the composition of a polyolefin: an application to compliance testing of food contact materials. *Journal of Applied Polymer Science* 119, 1492 - 1515.
- Golub, P., Pogorelov, V., Doroshenko, I., 2012. Quantum-chemical simulation of the cluster structure of liquid n-heptanol. *Ukr. J. Phys* 57, 166-170.
- Greenspan, L., 1977. Humidity Fixed Points of Binary Saturated Aqueous Solutions. *Journal of Research of the National Bureau of Standards* 81, 89-96.
- Grenier, D., Bohuon, P., Meot, J.M., Lecomte, D., Bailleres, H., 2007. Heat and mass transfer in fry drying of wood. *Drying Technology* 25, 511-518.
- Greve, L.C., McArdle, R.N., Gohlke, J.R., Labavitch, J.M., 1994. Impact of Heating on Carrot Firmness: Changes in Cell Wall Components. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 42, 2900-2906.
- Guallar-Castillon, P., Rodriguez-Artalejo, F., Fornes, N.S., Banegas, J.R., Etxezarreta, P.A., Ardanaz, E., Barricarte, A., Chirlaque, M.D., Iraeta, M.D., Larranaga, N.L., Losada, A., Mendez, M., Martinez, C., Quiros, J.R., Navarro, C., Jakszyn, P., Sanchez, M.J., Tormo, M.J., Gonzalez, C.A., 2007. Intake of fried foods is associated with obesity in the cohort of Spanish adults from the European Prospective Investigation into Cancer and Nutrition. *The American journal of clinical nutrition* 86, 198-205.

- Gugumus, F., 1998. Thermooxidative degradation of polyolefins in the solid state - 7. Effect of sample thickness and heterogeneous oxidation kinetics for polypropylene. *Polymer Degradation and Stability* 62, 245-257.
- Gugumus, F., 1999. Effect of temperature on the lifetime of stabilized and unstabilized PP films. *Polymer Degradation and Stability* 63, 41-52.
- Gugumus, F., 2000. Aspects of the impact of stabilizer mass on performance in polymers 2. Effect of increasing molecular mass of polymeric HALS in PP. *Polymer Degradation and Stability* 67, 299-311.
- Gugumus, F., 2002a. Thermolysis of polyethylene hydroperoxides in the melt 6. Mechanisms and formal kinetics of product formation in the presence of phenolic antioxidants. *Polymer Degradation and Stability* 77, 157-168.
- Gugumus, F., 2002b. Thermolysis of polyethylene hydroperoxides in the melt - 4. Effect of phenolic antioxidants and temperature on oxidation product formation. *Polymer Degradation and Stability* 76, 341-352.
- Gugumus, F., 2006. Physico-chemical aspects of polyethylene processing in an open mixer. Part 17. Effect of oxygen availability. *Polymer Degradation and Stability* 91, 324-338.
- Guilbert, S., Gontard, N., Cuq, B., 1995. Technology and applications of edible protective films. *Packaging Technology and Science* 8, 339-346.
- Guild, J., 1931. The colorimetric properties of the spectrum. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*. 230, 149-187.
- Guillén, M.a.D., Cabo, N., 2002. Fourier transform infrared spectra data versus peroxide and anisidine values to determine oxidative stability of edible oils. *Food Chemistry* 77, 503-510.
- Guillén, M.D., Cabo, N., 1997. Infrared spectroscopy in the study of edible oils and fats. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 75, 1-11.
- Guillén, M.D., Cabo, N., 1999. Usefulness of the Frequency Data of the Fourier Transform Infrared Spectra To Evaluate the Degree of Oxidation of Edible Oils. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 47, 709-719.
- Guillen, M.D., Goicoechea, E., 2007. Detection of primary and secondary oxidation products by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and ¹H nuclear magnetic resonance (NMR) in sunflower oil during storage. *J Agric Food Chem* 55, 10729-10736.
- Guillén, M.D., Ruiz, A., 2004. Formation of hydroperoxy- and hydroxyalkenals during thermal oxidative degradation of sesame oil monitored by proton NMR. *European Journal of Lipid Science and Technology* 106, 680-687.
- Gupta, M.K., 2004. The Frying Industry, in: Gupta, M.K. (Ed.), *Frying Technology and Practices*. AOCS, Champaign, Illinois, USA.
- Gupta, R.B., Brinkley, R.L., 1998. Hydrogen-bond cooperativity in 1-alkanol + n-alkane binary mixtures. *AIChE Journal* 44, 207-213.
- Halder, A., Dhall, A., Datta, A.K., 2007a. An Improved, Easily Implementable, Porous Media Based Model for Deep-Fat Frying: Part I: Model Development and Input Parameters. *Food and Bioproducts Processing* 85, 209-219.
- Halder, A., Dhall, A., Datta, A.K., 2007b. An Improved, Easily Implementable, Porous Media Based Model for Deep-Fat Frying: Part II: Results, Validation and Sensitivity Analysis. *Food and Bioproducts Processing* 85, 220-230.
- Hartlep, T., Tilgner, A., Busse, F.H., 2005. Transition to turbulent convection in a fluid layer heated from below at moderate aspect ratio. *Journal of Fluid Mechanics* 544, 309-322.
- Hartman, L., Lago, R.C.A., Azeredo, L.C., Azeredo, M.A.A., 1987. Determination of hydroxyl value in fats and oils using an acid catalyst. *Analyst* 112, 145-147.
- Hasimoto, H., 1959. On the periodic fundamental solutions of the Stokes equations and their application to viscous flow past a cubic array of spheres. *Journal of Fluid Mechanics* 5, 317-328.
- Haslbeck, F., Grosch, W., Firl, J., 1983. Formation of hydroperoxides with unconjugated diene systems during autoxidation and enzymic oxygenation of linoleic acid. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Lipids and Lipid Metabolism* 750, 185-193.

- Hatate, Y., Kawano, Y., Makise, T., Ikari, A., 1986. Degradation of fats and oils by autoxidation III - Production and decomposition rates of hydroperoxide during the autoxidation of ethyl oleate. *Research Reports of the Faculty of Engineering*, 171-177.
- Hatate, Y., Kawano, Y., Sone, H., 1989. Autoxidation rates of oleic-acid and oleates. *Journal of Chemical Engineering of Japan* 22, 407-412.
- Henick, A.S., 1951. Detection of deterioration products of autoxidising milk fat by infrared spectrophotometry. *Food Technol* 5, 145-147.
- Hepburn, J.S., 1909. A critical study of the natural changes occurring in fats and oils. *Journal of The Franklin Institute* 168, 23-54.
- Hiatt, R., McCarrick, T., 1975. Bimolecular initiation by hydroperoxides. *Journal of the American Chemical Society* 97, 5234-5237.
- Hiatt, R., Traylor, T.G., 1965. Cage Recombination of t-Butoxy Radicals. *Journal of the American Chemical Society* 87, 3766-3768.
- Hoff, J.E., Castro, M.D., 1969. Chemical composition of potato cell wall. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 17, 1328-1331.
- Hoffmann, G., 1962. 1-Octen-3-ol and its relation to other oxidative cleavage products from esters of linoleic acid. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 39, 439-444.
- Hood, R.D., 1996. *Handbook of Developmental Toxicology*. CRC Press, Boca Raton, FL, USA.
- Hopia, A., Huang, S.W., Frankel, E.N., 1996. Effect of alpha-tocopherol and trolox on the decomposition of methyl linoleate hydroperoxides. *Lipids* 31, 357-365.
- Horner, J.H., Choi, S.Y., Newcomb, M., 2000. Laser flash photolysis studies of alkoxy radical kinetics using 4-nitrobenzenesulfonate esters as radical precursors. *Organic letters* 2, 3369-3372.
- Huang, M., Kim, M.S., Chao, K., Qin, J., Mo, C., Esquerre, C., Delwiche, S., Zhu, Q., 2016. Penetration Depth Measurement of Near-Infrared Hyperspectral Imaging Light for Milk Powder. *Sensors (Basel, Switzerland)* 16, 441.
- Huggins, M.L., 1936. Hydrogen bridges in organic compounds*. *The Journal of Organic Chemistry* 01, 407-456.
- IEC, 2011. *Multimedia Systems and Equipment*. International Electrotechnical Commission.
- ISI Thomson Reuters, W.o.S., 2018a.
http://apps.webofknowledge.com/Search.do?product=WOS&SID=E2r12FJzf2NCJXqf8Rc&search_mode=GeneralSearch&prID=1b6ac414-2016-4c6a-ba45-dc24732f5b23. Accessed 12 March 2018.
- ISI Thomson Reuters, W.o.S., 2018b.
http://apps.webofknowledge.com/Search.do?product=WOS&SID=E2r12FJzf2NCJXqf8Rc&search_mode=GeneralSearch&prID=c7336677-a8ab-4751-bd02-f1bb6ee6ea6d. Accessed 13/03/2018.
- ISI Thomson Reuters, W.o.S., 2018c.
http://apps.webofknowledge.com/summary.do?product=WOS&parentProduct=WOS&search_mode=GeneralSearch&parentQid=7&qid=8&SID=E3623uAD2UengfVHX8d&&update_back2search_link_param=yes&page=2. Accessed 13 March 2018.
- ISI Thomson Reuters, W.o.S., 2018d.
http://apps.webofknowledge.com/Search.do?product=WOS&SID=E3623uAD2UengfVHX8d&search_mode=GeneralSearch&prID=ee4c63e8-f4bb-47bd-8ca7-e6155fbaf9e3. Accessed 13 March 2018.
- IUPAC, 1992. Method Number 2.504. Determination of the p-anisidine value (p-A.V.). *Standard Methods for the Analysis of Oils, Fats and Derivatives* 7th ed. Blackwell Scientific Publications, Boston, MA, USA.
- Jeffreys, H., 1930. The Draining of a Vertical Plate. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* 26, 204-205.
- Jho, C., Burke, R., 1983. Drop weight technique for the measurement of dynamic surface tension. *Journal of Colloid and Interface Science* 95, 61-71.
- Jho, C., Carreras, M., 1984. The effect of viscosity on the drop weight technique for the measurement of dynamic surface tension. *Journal of Colloid and Interface Science* 99, 543-548.
- Josephson, D.B., Lindsay, R.C., 1987a. Retro-aldol degradations of unsaturated aldehydes: Role in the formation of 4-heptenal from 2,6-nonadienal in fish, oyster and other flavors. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 64, 132-138.

- Josephson, D.B., Lindsay, R.C., 1987b. Retro-Aldol Related Degradations of 2,4-Decadienal in the Development of Staling Flavors In Fried Foods. *Journal of Food Science* 52, 1186-1190.
- Kajimoto, G., Nakamura, M., Yamaguchi, M., 1997. Changes in Organic Acid Components of Volatile Degradation Products during Oxidation of Oil, and Effects of Organic Acid on Increased Conductivity Determined by the Rancimat Method. *Nippon Eiyō Shokuryō Gakkaishi* 50, 223-229.
- Kalogianni, E.P., Papastergiadis, E., 2014. Crust pore characteristics and their development during frying of French-fries. *Journal of Food Engineering* 120, 175-182.
- Kamal-Eldin, A., Andersson, R., 1997. A multivariate study of the correlation between tocopherol content and fatty acid composition in vegetable oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 74, 375-380.
- Kang, H.R., 2006. *Computational Color Technology*. The International Society for Optical Engineering, Bellingham, Washington 98227-0010, USA.
- Kaviany, M., 2001. *Principles of Convective Heat Transfer*, 2nd ed. Springer, New York.
- Kawano, Y., Nakatake, H., Hatate, Y., 1989. Degradation of fats and oils by autoxidation VI: Production and decomposition rates of hydroperoxide during the autoxidation of trioleil. 87-91.
- Kienle, A., Marquardt, W., 1991. Bifurcation analysis and steady-state multiplicity of multicomponent, non-equilibrium distillation processes. *Chemical Engineering Science* 46, 1757-1769.
- Kim Ha, J., Lindsay, R.C., 1991. Volatile fatty acids in flavors of potatoes deep-fried in a beef blend. *Journal of the American Oil Chemists Society* 68, 294-298.
- Kloubek, J., 1975. Measurement of the dynamic surface tension by the drop weighing method. *Colloid and Polymer Science* 253, 929-936.
- Kochi, J.K., 1973. *Oxygen Radicals. Free Radicals*. John Wiley, New York, USA.
- Koleske, J.V., 2012. *Paint and Coating Testing Manual*, 15th ed. Wiley Subscription Services, Inc., A Wiley Company, Bridgeport, NJ, USA.
- Konstankiewicz, K., Czachor, H., Gancarz, M., Krol, A., K, P., Zdunek, A., 2002. Cell structural parameters of potato tuber tissue. *International Agrophysics* 16, 119-127.
- Krokida, M.K., Maroulis, Z.B., 1997. Effect of drying method on shrinkage and porosity. *Drying Technology* 15, 2441-2458.
- Lacoste, J., Carlsson, D.J., 1992. Gamma-, photo-, and thermally-initiated oxidation of linear low density polyethylene: A quantitative comparison of oxidation products. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 30, 493-500.
- Lammertyn, J., Peirs, A., De Baerdemaeker, J., Nicolai, B., 2000. Light penetration properties of NIR radiation in fruit with respect to non-destructive quality assessment. *Postharvest Biology and Technology* 18, 121-132.
- Lawson, C.L., Hanson, R.J., 1995. *Solving Least Squares Problems* (revised edition). Society for Industrial and Applied Mathematics, Philadelphia, USA, p. 337.
- Lee, B.-B., Ravindra, P., Chan, E.-S., 2008. A critical review: surface and interfacial tension measurement by the drop weight method. *Chemical Engineering Communications* 195, 889-924.
- Lide, D.R., 2009. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 89th ed. CRC Press, Boca Raton, FL, p. 2804.
- Lindsay, D., Howard, J.A., Horswill, E.C., Iton, L., Ingold, K.U., Cobbley, T., Li, A., 1973. The Bimolecular Self-reactions of Secondary Peroxy Radicals. *Product Studies*. *Canadian Journal of Chemistry* 51, 870-880.
- M., L., 1972. Possible mechanisms of autoxidative rancidity. *Lipids* 7, 671-675.
- Ma, K., van de Voort, F.R., Sedman, J., Ismail, A.A., 1997. Stoichiometric determination of hydroperoxides in fats and oils by fourier transform infrared spectroscopy. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 74, 897-906.
- MacQueen, J., 1967. Some Methods for Classification and Analysis of Multivariate Observations, *Proceedings of the 5th Berkeley Symposium on Mathematical Statistics and Probability*. University of California Press, pp. 281-297.
- Mallécol, J., Gardette, J.-L., Lemaire, J., 1999. Long-term behavior of oil-based varnishes and paints I. Spectroscopic analysis of curing drying oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 76, 967-976.

- Mallégol, J., Gardette, J.-L., Lemaire, J., 2000a. Long-term behavior of oil-based varnishes and paints. Photo- and thermooxidation of cured linseed oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 77, 257-263.
- Mallégol, J., Gardette, J.L., Lemaire, J., 2000b. Long-term behavior of oil-based varnishes and paints. Fate of hydroperoxides in drying oils. *Journal of the American Oil Chemists Society* 77, 249-255.
- Mayo, F.R., Miller, A.A., Russell, G.A., 1958. The Oxidation of Unsaturated Compounds. IX. The Effects of Structure on the Rates and Products of Oxidation of Unsaturated Compounds^{1,*}. *Journal of the American Chemical Society* 80, 2500-2507.
- Mehrabian, H., Gao, P., Feng, J.J., 2011. Wicking flow through microchannels. *Physics of Fluids* 23, 122108.
- Meshcheryakov, A.P., Batuev, M.I., Matveeva, A.D., 1955. Synthesis of tert-butyl hydroperoxide and tert-butyl peroxide and their optical investigation in relation to the problem of the structure of hydrogen peroxide. *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of chemical science* 4, 661-666.
- Miller, R., Bree, M., Fainerman, V.B., 1998. Hydrodynamic effects in measurements with the drop volume technique at small drop times—3. Surface tensions of viscous liquids. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 142, 237-242.
- Miller, R., Hofmann, A., Hartmann, R., Halbig, A., Schano, K.-H., 1992. Measuring dynamic surface and interfacial tensions. *Advanced Materials* 4, 370-374.
- Miranda, M.L., Aguilera, J.M., 2006. Structure and Texture Properties of Fried Potato Products. *Food Reviews International* 22, 173-201.
- Miranda, M.L., Aguilera, J.M., Beriostain, C.I., 2005. Limpness of fried potato slabs during post-frying period. *Journal of Food Process Engineering* 28, 265-281.
- Mislow, K., Morton, R., 1967. Stereoisomeric relationships of groups in molecules, in: Allinger, N.L., Eliel, E.L. (Eds.), *Topics in stereochemistry*, 3rd ed. John Wiley & Sons, New York, USA.
- Miyamoto, S., Martinez, G.R., Medeiros, M.H.G., Di Mascio, P., 2014. Singlet molecular oxygen generated by biological hydroperoxides. *Journal of Photochemistry and Photobiology B-Biology* 139, 24-33.
- Miyamoto, S., Ronsein, G.E., Prado, F.M., Uemi, M., Correa, T.C., Toma, I.N., Bertolucci, A., Oliveira, M.C.B., Motta, F.D., Medeiros, M.H.G., Di Mascio, P., 2007. Biological hydroperoxides and singlet molecular oxygen generation. *Iubmb Life* 59, 322-331.
- Miyashita, K., Fujimoto, K., Kaneda, T., 1982. Formation of dimers during the initial-stage of autoxidation in methyl linoleate. *Agricultural and Biological Chemistry* 46, 751-755.
- Mochida, Y., Yamada, T., 1975. Effects of oxides and Chlorides of Metal of Periodic Groups 5, 6 and 7 on the Autoxidation of Methyl Oleate and the Decomposition of Hydroperoxides of Methyl Oleate. *Journal of Japan Oil Chemists'Society* 24, 107-111.
- Mochida, Y., Yamada, T., 1985. Effects of Metal Chlorides of Periodic Group V, VI, and VII on the Autoxidation of Methyl Oleate and the Decomposition of Methyl Oleate Hydroperoxide. *Journal of Japan Oil Chemists' Society* 34, 539-544.
- Morales, M.T., Przybylski, R., 2000. Olive Oil Oxidation, in: Harwood, J., Aparicio, R. (Eds.), *Handbook of Olive Oil: Analysis and Properties*. Springer US, Boston, MA, pp. 459-490.
- Moreira, R.G., Palau, J., Sun, X.Z., 1995. Simultaneous Heat and Mass Transfer During the Deep Fat Frying of Tortilla Chips. *Journal of Food Process Engineering* 18, 307-320.
- Moreira, R.G., Sun, X.Z., Chen, Y.H., 1997. Factors affecting oil uptake in tortilla chips in deep-fat frying. *Journal of Food Engineering* 31, 485-498.
- Morton, I.D., 1998. Geography and history of the frying process *Grasas y Aceites* 49, 247-249.
- Moya Moreno, M.C.M., Mendoza Olivares, D., Amézquita López, F.J., Peris Martínez, V., Bosch Reig, F., 1999. Study of the formation of carbonyl compounds in edible oils and fats by ¹H-NMR and FTIR. *Journal of Molecular Structure* 482-483, 557-561.
- Nakamura, T., Maeda, H., 1991. A simple assay for lipid hydroperoxides based on triphenylphosphine oxidation and high-performance liquid chromatography. *Lipids* 26, 765-768.
- Nakanishi, K., Solomon, P.H., 1977. Infrared absorption spectroscopy. 287.
- Natake, M., Danno, G.-i., 1973. Antioxidative Action of Methionine in the Autoxidation of Linoleic Acid. *Eiyu To Shokuryo* 26, 245-250.

- Nawar, W.W., 1984. Chemical changes in lipids produced by thermal processing. *Journal of Chemical Education* 61, 299.
- Neff, W.E., Frankel, E.N., Fujimoto, K., 1988. Autoxidative dimerization of methyl linolenate and its monohydroperoxides, hydroperoxy epidioxides and dihydroperoxides. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 65, 616-623.
- Nguyen, P.M., Lyathaud, C., Vitrac, O., 2015. A Two-Scale Pursuit Method for the Tailored Identification and Quantification of Unknown Polymer Additives and Contaminants by H-1 NMR. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 54, 2667-2681.
- Nishiike, T., Takamura, H., Matoba, T., 2000. Stability of Linoleic Acid Hydroperoxide in the Oil System. *Journal of Cookery Science of Japan* 33, 377-380.
- NIST, 2017. Aluminium. <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=7429-90-5&Units=SI>. Accessed 25 April 2018.
- O'Connor, R.T., 1956. Application of infrared spectrophotometry to fatty acid derivatives. *Journal of the American Oil Chemists Society* 33, 1-15.
- Olsen, R.J., Epstein, I.R., 1991. Bifurcation analysis of chemical reaction mechanisms. I. Steady state bifurcation structure. *The Journal of Chemical Physics* 94, 3083-3095.
- Packwood, D.M., Han, P., Hitosugi, T., 2017. Chemical and entropic control on the molecular self-assembly process. *Nature Communications* 8, 14463.
- Padalkar, M.V., Pleshko, N., 2015. Wavelength-dependent penetration depth of near infrared radiation into cartilage. *Analyst* 140, 2093-2100.
- Patsioura, A., Vauvre, J.-M., Kesteloot, R., Jamme, F., Hume, P., Vitrac, O., 2015. Microscopic imaging of biphasic oil-air flow in French fries using synchrotron radiation. *AIChE Journal* 61, 1427-1446.
- Patsioura, A., Vauvre, J.M., Kesteloot, R., Smith, P., Trystram, G., Vitrac, O., 2016. Mechanisms of Oil Uptake in French Fries, in: Sing, J., Kaur, L. (Eds.), *Advances in potato chemistry and technology*. Nikki Levy, 125 London Wall, London, EC2Y 5AS, UK, pp. 503-526.
- Patsioura, A., Ziiaifar, A.M., Smith, P., Menzel, A., Vitrac, O., 2017. Effects of oxygenation and process conditions on thermo-oxidation of oil during deep-frying. *Food and Bioproducts Processing* 101, 84-99.
- Poiana, M.A., Alexa, E., Munteanu, M.F., Gligor, R., Moigradean, D., Mateescu, C., 2015. Use of ATR-FTIR spectroscopy to detect the changes in extra virgin olive oil by adulteration with soybean oil and high temperature heat treatment. *Open Chemistry* 13, 689-698.
- Pokorny, J., Rzepa, J., Janicek, G., 1976. Lipid Oxidation. Part.1. Effect of Free Carboxyl Group on the Decomposition of Lipid Hydroperoxide. *Molecular Nutrition Food Research* 20, 1-6.
- Porter, N.A., Caldwell, S.E., Mills, K.A., 1995. Mechanisms of free-radical oxidation of unsaturated lipids. *Lipids* 30, 277-290.
- Prigogine, I., 1977. Time, Structure and Fluctuations, in: Forsén, S. (Ed.), *Nobel Lectures, Chemistry 1971-1980*. World Scientific Publishing Co, Singapore.
- Prigogine, I., Nicolis, G., Babloyantz, A., 1972. Thermodynamics of evolution. *Physics Today* 25, 23-28.
- Privett, O.S., 1959. Autoxidation and autoxidative polymerization. *Journal of the American Oil Chemists Society* 36, 507-512.
- Pryor, W.A., 1986. Oxy-radicals and related species: their formation, lifetimes, and reactions. *Annual review of physiology* 48, 657-667.
- Przybylski, R., Eskin, N.A.M., 1988. A comparative study on the effectiveness of nitrogen or carbon dioxide flushing in preventing oxidation during the heating of oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 65, 629.
- Reeve, R.M., 1967. A review of cellular structure, starch, and texture qualities of processed potatoes. *Economic Botany* 21, 294-308.
- Richaud, E., Audouin, L., Fayolle, B., Verdu, J., Matisova-Rychla, L., Rychly, J., 2012. Rate constants of oxidation of unsaturated fatty esters studied by chemiluminescence. *Chemistry and physics of lipids* 165, 753-759.
- Richaud, E., Farcas, F., Bartolomeo, P., Fayolle, B., Audouin, L., Verdu, J., 2006. Effect of oxygen pressure on the oxidation kinetics of unstabilised polypropylene. *Polymer Degradation and Stability* 91, 398-405.

- Richaud, E., Farcas, F., Fayolle, B., Audouin, L., Verdu, J., 2007. Hydroperoxide build-up in the thermal oxidation of polypropylene – A kinetic study. *Polymer Degradation and Stability* 92, 118-124.
- Richaud, E., Farcas, F., Fayolle, B., Audouin, L., Verdu, J., 2008. Accelerated Ageing of Polypropylene Stabilized by Phenolic Antioxidants Under High Oxygen Pressure. *Journal of Applied Polymer Science* 110, 3313-3321.
- Richaud, E., Le Gac, P.Y., Verdu, J., 2014. Thermooxidative aging of polydicyclopentadiene in glassy state. *Polymer Degradation and Stability* 102, 95-104.
- Rodenbush, C.M., Viswanath, D.S., Hsieh, F.-h., 1999. A Group Contribution Method for the Prediction of Thermal Conductivity of Liquids and Its Application to the Prandtl Number for Vegetable Oils. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 38, 4513-4519.
- Rojas, E.E.G., Coimbra, J.S.R., Telis-Romero, J., 2013. Thermophysical Properties of Cotton, Canola, Sunflower and Soybean Oils as a Function of Temperature. *International Journal of Food Properties* 16, 1620-1629.
- Roman, O., Heyd, B., Broyart, B., Castillo, R., Maillard, M.-N., 2013. Oxidative reactivity of unsaturated fatty acids from sunflower, high oleic sunflower and rapeseed oils subjected to heat treatment, under controlled conditions. *LWT - Food Science and Technology* 52, 49-59.
- Roos, Y.H., 2010. Glass Transition Temperature and Its Relevance in Food Processing. *Annual Review of Food Science and Technology* 1, 469-496.
- Russell, G.A., 1957. Deuterium-isotope effects in the autoxidation of aralkyl hydrocarbons - mechanism of the interaction of peroxy radicals. *Journal of the American Chemical Society* 79, 3871-3877.
- Safar, M., Bertrand, D., Robert, P., Devaux, M.F., Genot, C., 1994. Characterization of edible oils, butters and margarines by Fourier transform infrared spectroscopy with attenuated total reflectance. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 71, 371-377.
- Saguy, I.S., Gremaud, E., Gloria, H., Turesky, R.J., 1997. Distribution and quantification of oil uptake in French fries utilizing a radiolabeled C-14 palmitic acid. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 45, 4286-4289.
- Sahin, S., Sumnu, S.G., 2009. *Advances in deep-fat frying of foods*. CRC, Boca-Raton, USA.
- Sandhu, J., Bansal, H., Takhar, P.S., 2013. Experimental measurement of physical pressure in foods during frying. *Journal of Food Engineering* 115, 272-277.
- Santosh, K., 2006. *Complex Reactions, Chemical Kinetics and Reaction Dynamics*, 1 ed. Springer, New Delhi, India, p. 256.
- Schaich, K.M., 2013. Challenges in Elucidating Lipid Oxidation Mechanisms. When, Where, and How Do Products Arise ?, in: Logan, A., Nienaber, U., Pan, X. (Eds.), *Lipid Oxidation*. AOCS, pp. 1-51.
- Schneider, C., Porter, N.A., Brash, A.R., 2008. Routes to 4-hydroxynonenal: Fundamental issues in the mechanisms of lipid peroxidation. *Journal of Biological Chemistry* 283, 15539-15543.
- Scriven, L.E., 1988. Physics and applications of dip coating and spin coating. *Materials Research Society Symposia Proceedings* 121, 717-729.
- Seiwert, J., Clanet, C., Quéré, D., 2011a. Coating of a textured solid. *Journal of Fluid Mechanics* 669, 55-63.
- Seiwert, J., Maleki, M., Clanet, C., Quéré, D., 2011b. Drainage on a rough surface. *EPL (Europhysics Letters)* 94, 16002.
- Seo, D., Lee, J., Lee, C., Nam, Y., 2016. The effects of surface wettability on the fog and dew moisture harvesting performance on tubular surfaces. *Scientific Reports* 6, 24276.
- Seppanen, C.M., Csallany, A.S., 2001. Simultaneous determination of lipophilic aldehydes by high-performance liquid chromatography in vegetable oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 78, 1253.
- Shi, Z., Hu, X., Yuan, B., Hu, G., Pan, X., Dai, Y., Byles, J.E., Holmboe-Ottesen, G., 2008. Vegetable-rich food pattern is related to obesity in China. *International journal of obesity (2005)* 32, 975-984.
- Shilov, Y.B., Denisov, E.T., 1974. Mechanism of retarding action of iminoxyl radical during oxidation of polypropylene and polyethylene. *Vysokomolekulyarnye Soedineniya Seriya A* 16, 2313-2316.
- Shin, A.J., Kim, D.H., 1985. A Mechanism for The hydroperoxyde Decomposition in a Soybean oil during Thermal Oxidation. *Korean Journal Food Science Technology* 17, 71-74.

Shlyapnikov, Y.A., Kiryushkin, S.G., Mar'in, A.P., 1996. Antioxidative Stabilization of Polymers. Taylors & Francis, 1 Gunpowder Square, London, EC4A 3DE, p. 245.

Sichieri, R., 2002. Dietary patterns and their associations with obesity in the Brazilian city of Rio de Janeiro. *Obesity research* 10, 42-48.

Sinclair, R.G., McKay, A.F., Myers, G.S., Jones, R.N., 1952. The Infrared Absorption Spectra of Unsaturated Fatty Acids and Esters¹. *Journal of the American Chemical Society* 74, 2578-2585.

Śliwiok, J., Kowalska, T., Kowalski, W., Biernat, A., 1974. The influence of hydrogen-bond association on the destruction of hydroperoxides in the autoxidation process of oleyl alcohol, oleic acid, and methyl oleate. *Microchemical Journal* 19, 362-372.

Smith, F.A., Creitz, E. C., 1951. Infrared Studies of Association in Eleven Alcohols. *Journal of Research of the National Bureau of Standards* 46.

Smith, T., Guild, J., 1931. The C.I.E. colorimetric standards and their use. *Transactions of the Optical Society* 33, 73.

Soligno, G., Dijkstra, M., Roij, R.v., 2014. The equilibrium shape of fluid-fluid interfaces: Derivation and a new numerical method for Young's and Young-Laplace equations. *The Journal of Chemical Physics* 141, 244702.

Sperling, L.H., 2006. Introduction to physical polymer science, 4th ed. John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, USA, p. 845.

Stannett, V., Mesrobian, R.B., 1950. The Kinetics of the Decomposition of Tertiary Hydroperoxides in Solvents^{1,2}. *Journal of the American Chemical Society* 72, 4125-4130.

Stannett, V., Woodward, A.E., Mesrobian, R.B., 1957. Autoxidation of 1,4-Dimethylcyclohexane. *The Journal of Physical Chemistry* 61, 360-364.

Swoboda, P.A.T., Lea, C.H., 1965. The flavour volatiles of fats and fat-containing foods. II—a gas chromatographic investigation of volatile autoxidation products from sunflower oil. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 16, 680-689.

Takahashi, A., Kitakawa, N., Yonemoto, T., 2000. Kinetic Analysis for Oxidation of Oleic Acid. *JOURNAL OF CHEMICAL ENGINEERING OF JAPAN* 33, 481-488.

Tate, T., 1864. XXX. On the magnitude of a drop of liquid formed under different circumstances. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* 27, 176-180.

Thomas, J.R., 1955. The Thermal Decomposition of Alkyl Hydroperoxides¹. *Journal of the American Chemical Society* 77, 246-248.

Thomas, J.R., 1965. The Self-Reactions of t-Butylperoxy Radicals. *Journal of the American Chemical Society* 87, 3935-3940.

Tobolsky, A.V., Metz, D.J., Mesrobian, R.B., 1950. Low Temperature Autoxidation of Hydrocarbons: the Phenomenon of Maximum Rates^{1,2}. *Journal of the American Chemical Society* 72, 1942-1952.

Totani, N., Tateishi, S., Mori, T., Hammond, E.G., 2012. Oxidation of frying oils during intermittent usage. *J Oleo Sci* 61, 601-607.

Touffet, M., Patsioura, A., Vauvre, J.M., Da Silva, M., Nguyen, P.M., Fang, X., Jamme, F., Dumas, P., Vitrac, O., 2016. High-resolution imaging of mechanical properties using mid-Infrared Synchrotron radiation, INRA SOLEIL, 10 years, 1st ed. SOLEIL Synchrotron, Gif-sur-Yvette, p. 88.

Touffet, M., Patsioura, A., Ziaifar, A.M., Eveleigh, L., Vitrac, O., 2018. Online reconstruction of oil oxidation kinetics and reaction schemes during deep-frying by deconvolution of ATR-FTIR spectra. *Journal of Food Engineering* 224, 1-16.

Townshend, A., 1998. Determination of carbonyl compounds by the oxidative chemiluminescence of 2,4-dinitrophenylhydrazine. *Analyst* 123, 1047-1051.

Ufheil, G., Escher, F., 1996. Dynamics of Oil Uptake during Deep-Fat Frying of Potato Slices. *LWT - Food Science and Technology* 29, 640-644.

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, 1186-1190.

van de Voort, F.R., Ismail, A.A., Sedman, J., 1995. A rapid, automated-method for the determination of cis and trans content of fats and oils by Fourier-Transform Infrared-Spectroscopy. *Journal of the American Oil Chemists Society* 72, 873-880.

- van de Voort, F.R., Ismail, A.A., Sedman, J., Dubois, J., Nicodemo, T., 1994a. The determination of peroxide value by Fourier-Transform Infrared-Spectroscopy. *Journal of the American Oil Chemists Society* 71, 921-926.
- van de Voort, F.R., Ismail, A.A., Sedman, J., Emo, G., 1994b. Monitoring the oxidation of edible oils by Fourier transform infrared spectroscopy. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 71, 243-253.
- Varela, G., Bender, A.E., Morton, I.D., 1988. *Frying of Food: Principles, Changes, New Approaches*. John Wiley & Son Ltd, Hoboken, New Jersey, USA, p. 202.
- Vauvre, J.-M., Kesteloot, R., Patsioura, A., Vitrac, O., 2014. Microscopic oil uptake mechanisms in fried products*. *European Journal of Lipid Science and Technology* 116, 741-755.
- Vauvre, J.M., Patsioura, A., Vitrac, O., Kesteloot, R., 2015. Multiscale modeling of oil uptake in fried products. *AIChE Journal* 61, 2329-2353.
- Verdu, J., 2012a. *Aspects Common to all Oxidation Processes, Oxidative Ageing of Polymers*, 1st ed. ISTE, London SW19 4EU, UK.
- Verdu, J., 2012b. *Basic Kinetic Schemes, Oxidative Ageing of Polymers*, 1st ed. ISTE, London SW19 4EU, UK.
- Verdu, J., Colin, X., Audouin, L., Rychly, J., Matisova-Rychla, L., 2006. Chemiluminescence from the thermal oxidation of polyisoprene and polybutadiene I. Influence of oxygen pressure on the chemiluminescence of polyisoprene during its oxidation. *Polymer Degradation and Stability* 91, 1387-1394.
- Vitrac, O., 2013. SFPDnmrspec.
- Vitrac, O., Dufour, D., Trystram, G., Raoult-Wack, A.-L., 2002. Characterization of heat and mass transfer during deep-fat frying and its effect on cassava chip quality. *Journal of Food Engineering* 53, 161-176.
- Vitrac, O., Raoult-Wack, A.L., Trystram, G., 2003. Influence of Liquid Water Transport on Heat and Mass Transfer during Deep-Fat Frying, in: Welti-Chanes, J. (Ed.), *Transport Phenomena in Food Processing*. CRC Press, Boca Raton, Florida, USA, p. 535.
- Vitrac, O., Trystram, G., Raoult-Wack, A.L., 2000. Deep-fat frying of food: heat and mass transfer, transformations and reactions inside the frying material. *European Journal of Lipid Science and Technology* 102, 529-538.
- Walling, C., Heaton, L., 1965. Hydrogen Bonding and Complex Formation in Solution of t-butyl Hydroperoxide. *Journal of the American Chemical Society* 87, 48-51.
- Wenterodt, T., Herwig, H., 2014. The Entropic Potential Concept: a New Way to Look at Energy Transfer Operations. *Entropy* 16, 2071.
- Whitaker, S., 1976. Studies of the drop-weight method for surfactant solutions: III. Drop stability, the effect of surfactants on the stability of a column of liquid. *Journal of Colloid and Interface Science* 54, 231-248.
- WHO, 2018. REPLACE trans fat. World Health Organization NMH/NHD/18.4.
- Witkowski, A., 1967. Infrared Spectra of the Hydrogen-Bonded Carboxylic Acids. *The Journal of Chemical Physics* 47, 3645-3648.
- Wright, D.C., 2001. *Failure of Polymer Products Due to Thermo-oxidation*. Smithers Rapra Publishing, 425 West Market Street, Akron, Ohio 44303, USA, p. 132.
- Wright, W.D., 1929. A re-determination of the trichromatic coefficients of the spectral colours. *Transactions of the Optical Society* 30, 141.
- Wu, H., Tassou, S.A., Karayiannis, T.G., Jouhara, H., 2013. Analysis and simulation of continuous food frying processes. *Applied Thermal Engineering* 53, 332-339.
- Yablonskii, O.P., Belyaev, V. A., Vinogradov, A.N., 1972. Association of Hydrocarbon Hydroperoxides. *Russ Chem Rev* 71, 565-573.
- Yablonskii, O.P., Lastochkina, N.S., Belyayev, V.A., 1973. PMR study of the hydrogen bond of tertiary hydroperoxides of hydrocarbons. *Petroleum Chemistry U.S.S.R.* 13, 261-266.
- Yanishlieva, N., 1973. Über einige Eigentümlichkeiten in der Kinetik zu Beginn der Autoxydation von Estern ungesättigter Fettsäuren 5. Mitt. Über den Mechanismus des Hydroperoxidabbaus. *Food / Nahrung* 17, 313-322.

- Yildirim, O.E., Xu, Q., Basaran, O.A., 2005. Analysis of the drop weight method. *Physics of Fluids* 17, 062107.
- Yilgor, I., Yurtsever, E., Baysal, B., Yilgor, E., Onurhan, E., 2000. Unusual thermal decomposition kinetics of a dihydroperoxide polymerization initiator. Experimental results and theoretical calculations. *Polymer Preprints America* 41, 379-380.
- Zarkovic, K., 2003. 4-hydroxynonenal and neurodegenerative diseases. *Molecular aspects of medicine* 24, 293-303.
- Zhang, H., Ma, J.K., Miao, Y.L., Tuchiya, T., Chen, J.Y., 2015a. Analysis of Carbonyl Value of Frying Oil by Fourier Transform Infrared Spectroscopy. *Journal of Oleo Science* 64, 375-380.
- Zhang, K., Zhu, J.H., Zhou, Y., Wu, B.C., 2015b. Investigation into the dehydration process of oily sludge by fry-drying method. *Environmental Progress & Sustainable Energy* 34, 681-688.
- Zhang, Q., Qin, W., Li, M., Shen, Q., Saleh, A.S.M., 2015c. Application of Chromatographic Techniques in the Detection and Identification of Constituents Formed during Food Frying: A Review. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety* 14, 601-633.
- Ziaifar, A.M., Achir, N., Courtois, F., Trezzani, I., Trystram, G., 2008. Review of mechanisms, conditions, and factors involved in the oil uptake phenomenon during the deep-fat frying process. *International Journal of Food Science & Technology* 43, 1410-1423.
- Zolotova, N.V., Denisov, E.T., 1971. Mechanism of propagation and degenerate chain branching in oxidation of polypropylene and polyethylene. *Journal of Polymer Science Part a-1-Polymer Chemistry* 9, 3311-&.

Titre : Transferts et réactivité de l'huile au cours du procédé de friture

Mots clés : égouttage, friture, huile alimentaire, modélisation multi-échelle, thermo-oxydation, transferts couplés de chaleur et de matière

Résumé : La friture profonde de type batch a été étudiée dans le projet FUI Fry'In (Réf. AAP17, 2014-2018) dans le but de proposer des innovations de rupture pour des friteuses batch domestiques et professionnelles. La thèse a appuyé le projet sur la maîtrise de deux effets négatifs de la friture : i) la thermo-oxydation de l'huile responsable des mauvaises odeurs et produits de dégradation ainsi que ii) la prise d'huile généralement favorisée au détriment de son égouttage. L'étude a été réalisée en combinant des mesures directes (spectroscopie et imagerie infrarouges en mode ATR, photo-ionisation, mesures DSC, imagerie rapide...) et modélisation multi-échelle (écoulement de l'huile et égouttage lors du retrait, description lagrangienne des réactions en présence d'un écoulement, couplage avec les cinétiques de dissolution de l'oxygène). La complexité du processus de thermo-

oxydation a été réduite en considérant les hydroperoxydes comme une forme de stockage organique de l'oxygène, qui propage l'oxydation dans des régions en anoxie. Leur décomposition produit de nombreux composés de scission, dont la nature est influencée par les conditions locales de température et de concentration en oxygène. La prise d'huile a été décrite comme le bilan net entre l'huile charriée au moment du retrait et l'huile égouttée. L'égouttage a été étudié sur des barreaux métalliques et des produits réels. Il conduit à la formation de quatre à huit gouttes en quelques secondes. Les cinétiques de drainage anisothermes ont été prédites par un modèle mécanistique. Le mécanisme spécifique de prise d'huile en cours de friture a été aussi analysé ; il se produit uniquement dans le cas des produits pré-frits congelés.

Title: Oil-related mass transfer and reactivities during deep frying process

Keywords: coupled heat and mass transfer, deep-frying, drainage/dripping, edible oil, multiscale modeling, thermo-oxidation

Abstract: Batch deep-frying has been investigated within the collaborative project FUI Fry'In (ref. AAP17, 2014-2018) with the aim of proposing breakthrough innovations for small and medium size appliances. The PhD thesis was part of the project and focused on two specific adverse effects of deep-frying on food products: oil thermo-oxidation responsible for breakdown products and off-flavors, and oil pickup process usually favored relatively to oil dripping. The work was carried out by combing direct measurements (FTIR-ATR spectroscopy and imaging, photoionization, DSC measurements, fast imaging...) and multiscale modeling (oil flow and oil dripping during product removal, Lagrangian description of reactions in anisothermal flows, coupling with oxygen dissolution kinetics). The complex problem of thermo-oxidation was split into simpler mechanisms by noticing that

hydroperoxides are a kind of long-lived form of organic oxygen, which trigger propagation in deep regions under anoxia. Their decomposition lead to various scission products, which were shown to be influenced by both local temperature and oxygen concentration. Oil uptake was described as the net balance between the amount of dragged oil during product removal and oil dripping at the tips of the product. The dripping process studied on both metallic sticks and real products occurs in less than few seconds and leads to a formation of four to eight droplets. The detailed drainage kinetics in anisothermal conditions were captured and predicted with the proposed mechanistic models. The specific mechanism of oil uptake during the immersion stage was elucidated and was shown to occur only in parfried frozen products.

