



**HAL**  
open science

# Effets de la formulation et des conditions de foisonnement et congélation sur la rhéologie et la structure de la crème glacée

Bruno Edgar Chavez Montes

► **To cite this version:**

Bruno Edgar Chavez Montes. Effets de la formulation et des conditions de foisonnement et congélation sur la rhéologie et la structure de la crème glacée. Alimentation et Nutrition. Institut National Polytechnique de Lorraine, 2002. Français. NNT : 2002INPL038N . tel-01749879

**HAL Id: tel-01749879**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01749879>**

Submitted on 29 Mar 2018

**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.



## AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr)

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

1360310475

02INPL038N

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES INDUSTRIES CHIMIQUES

THESE

(M) 2002 CHAVEZ MONTES, B.E

Pour obtenir le titre de

DOCTEUR

DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité: Génie des Procédés

par

**Bruno Edgar CHAVEZ MONTES**

Soutenue publiquement le 5 juillet 2002

**EFFETS DE LA FORMULATION ET DES CONDITIONS DE FOISONNEMENT  
ET CONGÉLATION SUR LA RHÉOLOGIE ET LA STRUCTURE  
DE LA CRÈME GLACÉE**

Directeur de thèse:  
Prof. Lionel CHOPLIN

Service Commun de la Documentation  
INPL  
Nancy-Brabois

*Jury*



D 136 031047 5

Président: J.-M. ENGASSEK

Rapporteurs: M. LE MESTE  
J.-F. MAINGONNAT

Examineurs: L. CHOPLIN  
E. SCHAER

## AVANT-PROPOS

Le présent travail a été réalisé au Centre de Génie Chimique des Milieux Rhéologiquement Complexes (**GEMICO**), de l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques (ENSIC) et laboratoire d'accueil de l'Institut National Polytechnique de Lorraine (INPL). Il s'inscrit dans le cadre de la formation doctorale RP2E, Sciences et Ingénierie des Ressources Procédés Produits Environnement, de l'INPL.

Dans le cadre d'un programme de formation de Docteurs Ingénieurs en France, du Ministère de l'Education du Mexique, ce travail a été financé conjointement par le Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (**CONACyT**) pour la part mexicaine, et par la Société Française d'Exportation des Ressources Educatives (**SFERE**) pour la part française. Je remercie naturellement ces deux organismes et en particulier le personnel de SFERE, pour l'attentif suivi porté à mon séjour en France.

Je tiens à remercier le Prof. **Lionel CHOPLIN**, directeur du GEMICO, de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire et d'avoir encadré mon travail de thèse de doctorat; ainsi que **Eric SCHAEER**, Maître de Conférences à l'ENSIC, ayant également encadré ce travail, de façon non officielle. Je tiens à lui adresser mes vifs remerciements pour sa disponibilité entière, son aide et ses conseils qui m'ont été inappréciables.

**M. Jean-François MAINGONNAT**, Directeur de Recherche à l'INRA à Villeneuve d'Ascq, et **Mme Martine LE MESTE**, Professeur à l'Université de Bourgogne – ENSBANA de Dijon, ont aimablement accepté de juger ce travail en tant que rapporteurs. Je les en remercie, ainsi qu'à **Jean-Marc ENGASSER**, Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure d'Agronomie et des Industries Alimentaires – ENSAIA de l'INPL, pour avoir présidé le jury de thèse.

Je remercie également **Josiane MORAS** pour sa gentillesse et sa bonne volonté, immuables, et pour le temps précieux qu'elle accorde à remédier tout problème de la plus attentionnée des manières ; et merci à Philippe Marchal pour son assistance en la matière ainsi que pour les discussions que nous avons entretenues, qui ont facilité la réalisation de ce travail.

Je tiens à saluer les services de l'ENSIC et du LSGC tels que l'atelier, et principalement Mr. René Lorrain, mais aussi le Service Electronique et Micro-Informatique de Mathieu Weber et Claude Grandjean.

Je remercie David Cau du lycée Agricole de Pixérécourt pour avoir mis à disposition l'appareillage utilisé pour la fabrication de crèmes glacées.

Je réserve des remerciements spéciaux aux stagiaires qui ont activement participé à la réalisation de ce travail et dont l'aide m'a été précieuse, Sofie, Anthony, Audrey, Caroline et Martin.

Bien sûr, merci à la mezzanine du GEMICO, à tout ceux qui ont partagé avec moi ce bout de palier -où il ne fait jamais froid- dans l'amitié et la bonne humeur, Joachim, Dorra, Christelle; aux anciens Olivier, Catherine, Denis, Stéphanie, Marcel, Walter, Bernadette, Anne ; à ceux qui sont passés par là et que je n'oublie pas, Christophe, Elise, Sandrine, José Enrique, Inma, Eric.

Toute ma considération va aux personnes qui ont apporté une note d'allégresse à mon séjour à Nancy, en particulier Adrian, Alma, Israel, Françoise, Laurent, et bien sûr aux Tigres de Nancy, coachs et joueurs, avec qui j'ai eu l'honneur de jouer trois saisons et de participer au vice-championnat de France de Football Américain en 2002.

A mes amis de plus loin, Sergio et tous ceux de Tenorios, Vladimir, Adriana, Blanca, Lariza, Omar de l'UNAM, Héctor, Antonio, Motis, Alexis, David, Raúl du Lycée Franco-Mexicain, merci à tous ceux qui ont gardé le contact et préservé l'amitié.

A Coralie, merci de tout cœur pour son inébranlable soutien et pour tout le temps passé à esthétiser cet écrit par des retouches de français littéraire, contributions appréciables qui ne sont pas passées inaperçues.

*Et finalement,*

*Ce travail est spécialement dédié à ma mère, ainsi qu'à mes deux frères Nacxitl et Ricardo.*

# SOMMAIRE

INTRODUCTION	1
CHAPITRE I REVUE BIBLIOGRAPHIQUE	6
CHAPITRE II MATERIELS ET METHODES	54
CHAPITRE III RHEOLOGIE DES MATIERES PREMIERES	67
CHAPITRE IV FOISONNEMENT	80
CHAPITRE V CONGELATION	124
CHAPITRE VI STRUCTURE, QUALITE ET TEXTURE	133
CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	152
ANNEXES	156
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	179

<b>INTRODUCTION</b>	<b>1</b>
<b>I. REVUE BIBLIOGRAPHIQUE</b>	<b>6</b>
<b>1. CREMES GLACEES/GENERALITES</b>	<b>6</b>
1.1. COMPOSITION DES CREMES GLACEES	6
1.2. FONCTIONNALITE DES INGREDIENTS	7
1.3. PROCEDE DE FABRICATION	8
<b>2. STRUCTURE ET PHENOMENES INTERFACIAUX</b>	<b>11</b>
2.1. L'EMULSION DU MIX	11
2.2. DESTABILISATION DE L'EMULSION ET GENERATION DE LA STRUCTURE AEREE	12
2.2.1. Effets de la formulation	13
2.2.2. Effets des conditions de procédé	14
<b>3. FOISONNEMENT</b>	<b>16</b>
3.1. FORMATION D'UNE MOUSSE	16
3.2. LES PROTEINES ET LEURS PROPRIETES MOUSSANTES	20
3.3. STABILITE DES MOUSSES	22
3.4. CARACTERISATION DES MOUSSES	23
3.4.1. Capacité de foisonnement	24
3.4.2. Analyse physique	24
3.4.3. Stabilité au cours du temps	24
<b>4. CONGELATION</b>	<b>26</b>
4.1. LE PROCEDE DE CONGELATION	26
4.2. PROPRIETES PHYSIQUES DU PRODUIT	28
4.2.1. Point de congélation	28
4.2.2. Conductivité thermique	29
4.2.3. Température de transition vitreuse	29
4.3. EFFETS DES CONDITIONS DE PROCEDE SUR LA QUALITE DU PRODUIT	30
4.4. DURCISSEMENT ET STOCKAGE	31
4.4.1. Recristallisation ou croissance	32
4.4.2. Effets des conditions de stockage	32
4.5. EFFETS DE LA FORMULATION SUR L'EQUILIBRE EAU/GLACE	33
4.5.1. Edulcorants	33
4.5.2. Stabilisants	34
4.6. OBSERVATION DE LA STRUCTURE, TECHNIQUES DE MICROSCOPIE	36
<b>5. RHEOLOGIE</b>	<b>38</b>
5.1. NOTIONS DE RHEOLOGIE	38
5.1.1. Définitions	38
5.1.2. Comportements rhéologiques	39
5.1.3. Principaux tests rhéologiques	40
5.1.4. Domaine de linéarité en mode oscillatoire	42
5.2. PROPRIETES RHEOLOGIQUES DU MIX	43
5.2.1. Effets de la formulation	44
5.3. RHEOLOGIE DES MOUSSES	44
5.4. RHEOLOGIE DE LA CREME GLACEE	48
5.4.1. Effet de la température	50
5.4.2. Effet du foisonnement	51
<b>6. CONCLUSIONS</b>	<b>52</b>

<b>II. MATERIELS ET METHODES</b>	<b>54</b>
1. PREPARATION DES MIX	54
2. PREPARATION DES SOLUTIONS MODELE	55
3. FABRICATION DES CREMES GLACEES	56
4. CARACTERISATIONS RHEOLOGIQUES	57
5. LE RHEO-REACTEUR	58
5.1. THEORIE DU RHEO-REACTEUR	58
5.2. FOISONNEMENT	60
5.3. ANALYSE MECANIQUE DYNAMIQUE DES MOUSSES	62
5.4. CONGELATION DANS LE RHEO-REACTEUR	62
6. VISIONNEMENT DU FOISONNEMENT	63
7. TAILLE ET DISTRIBUTION DE TAILLE DES GLOBULES GRAS	64
8. COMPORTEMENT DES CREMES GLACEES PENDANT LA FONTE	65
9. ANALYSE SENSORIELLE	66
<b>III. RHEOLOGIE DES MATIERES PREMIERES</b>	<b>67</b>
1. PROPRIETES RHEOLOGIQUES DES SOLUTIONS MODELE	67
1.1. EFFET DU TYPE ET DE LA CONCENTRATION DE PROTEINE	67
1.2. EFFET DU TYPE ET DE LA CONCENTRATION DE STABILISANT	68
1.3. EFFETS DU SUCRE ET DES EMULSIFIANTS	70
2. PROPRIETES RHEOLOGIQUES DES MIX	72
2.1. EFFET DE LA PRESSION D'HOMOGENEISATION SUR LA RHEOLOGIE DES MIX	72
2.2. EFFETS DES EMULSIFIANTS SUR LES PROPRIETES RHEOLOGIQUES DES MIX	75
2.3. EFFET DES STABILISANTS SUR LES PROPRIETES RHEOLOGIQUES DES MIX	77
3. CONCLUSION	79
<b>IV. FOISONNEMENT</b>	<b>80</b>
1. VISIONNEMENT DU FOISONNEMENT	80
1.1. EFFETS DE LA FORMULATION	82
1.1.1. Effets du type et concentration de protéines	82
1.1.2. Effets du saccharose et des émulsifiants	82
1.1.3. Effets du type et de la concentration de stabilisant	83
1.2. EFFETS DES PROPRIETES RHEOLOGIQUES	84
1.3. EFFETS DES CONDITIONS DE FOISONNEMENT	85
1.4. FOISONNEMENT DES MIX DANS LA CUVE TRANSPARENTE	88
1.5. CONCLUSIONS PARTIELLES	88
2. FOISONNEMENT DANS LE RHEO-REACTEUR	90
2.1. FOISONNEMENT EN RHEO-REACTEUR DES FLUIDES MODELE	91
2.1.1. Effets de la formulation	91
2.1.2. Effet des propriétés rhéologiques	92
2.1.3. Caractérisation rhéologique des mousses	94
2.1.4. Conclusions partielles	102

2.2. FOISONNEMENT DES MIX EN RHEO-REACTEUR	103
2.2.1. Relations entre viscosité et fraction volumique de gaz des mousses	103
2.2.2. Effets de la formulation des mix sur le foisonnement	109
2.2.3. Effet des propriétés rhéologiques du mix	111
2.2.4. Caractérisation rhéologique des mousses de mix	114
<b>3. CONCLUSIONS</b>	<b>123</b>
<b>V. CONGELATION</b>	<b>124</b>
1. ASPECTS PRATIQUES SUR LA CONGELATION EN RHEO-REACTEUR	124
2. EFFETS DE LA FORMULATION SUR LA CONGELATION	130
3. CONCLUSION	132
<b>VI. STRUCTURE, QUALITE ET TEXTURE</b>	<b>133</b>
1. L'EMULSION DU MIX	133
2. LA DESTABILISATION DE L'EMULSION	137
2.1. EFFETS DE LA FORMULATION	139
3. LES RELATIONS QUALITE – STRUCTURE	140
3.1. LE COMPORTEMENT DE FONTE DE LA CREME GLACEE	140
3.2. L'ANALYSE SENSORIELLE DE LA CREME GLACEE	143
3.2.1. Aspects pratiques sur l'évaluation sensorielle des crèmes glacées	143
3.2.2. Propriétés sensorielles des crèmes glacées	146
3.2.3. Les relations texture-structure	149
4. CONCLUSIONS	150
<b>CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES</b>	<b>152</b>
<b>ANNEXES</b>	<b>156</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b>	<b>179</b>

## INTRODUCTION

## INTRODUCTION

Qui n'aime pas les crèmes glacées? Ce dessert unique, si différent des autres et que nous aimons tant, paraît-il, trouve ses origines en Chine où l'on avait eu l'idée de mélanger des jus de fruits à de la glace, il y a bien des siècles.

En Europe, au 1<sup>er</sup> siècle Néron se plaisait à combiner de la neige, du miel et des compotes de fruits. Il faudra attendre le retour de Marco Polo de son voyage en Orient, au XIII<sup>ème</sup> siècle, pour que les sorbets se répandent dans les assiettes de la noblesse italienne; et le XVI<sup>ème</sup> siècle pour qu'ils soient connus en Europe sous l'égide de Catherine de Médicis.

La crème glacée que nous connaissons, avec du lait incorporé dans la recette, voit le jour au milieu du XIX<sup>ème</sup> siècle aux Etats-Unis, ainsi que le premier *freezer*, inventé par Nancy Johnson en 1846. Depuis, les développements des formulations, des parfums et surtout des technologies pour la fabrication, la conservation et la distribution des glaces ont eu lieu principalement aux Etats-Unis, ce qui explique qu'aujourd'hui ce pays soit de loin le premier producteur et consommateur de crèmes glacées, avec une consommation de 23 litres par habitant par an (Gorski, 1998).

Qui dit marché nord-américain (le Mexique exclu) dit mondialisation? Hélas, les crèmes glacées y échappent, puisque leur consommation est répartie géographiquement de façon inéquitable. Sans que cela ne nous surprenne, elle se concentre là où les revenus par habitant sont les plus élevés. Ainsi, en plus des Etats-Unis, des pays comme l'Australie, la Nouvelle-Zélande, le Canada et les nations scandinaves affichent des consommations de crème glacée annuelles par habitant situées entre 10 et 18 litres (Doxanakis, 1998).

Suivent des pays européens, comme le Royaume-Uni, les Pays-Bas et l'Allemagne avec des consommations annuelles entre 8 et 10 litres par habitant<sup>(1)</sup>. Plus on se déplace vers le sud, moins la consommation de crèmes glacées est importante: les Français comme les Espagnols en achètent 6 litres par an, les Portugais 4 (Doxanakis, 1988). Cet écart nord-sud indique des habitudes de consommation différentes. Dans les pays du Nord, la crème glacée est consommée assez régulièrement tout au long de l'année, alors que plus au sud elle est encore un produit saisonnier. La diversification des présentations ("multipacks", gâteaux, etc.), la relative "banalisation" de la crème glacée, qui perd son étiquette de produit de luxe et devient un bien de consommation courant, ainsi que l'évolution des habitudes alimentaires des Européens, qui sortent plus et savent mieux se faire plaisir, sont des éléments qui permettent aujourd'hui de vendre plus régulièrement des crèmes glacées hors saison d'été<sup>(1)</sup>.

Le premier producteur mondial et européen est le géant Unilever, qui détient les plus grosses parts du marché dans des pays comme l'Allemagne, les Pays-Bas ou la France, sous des enseignes telles que Iglo-Mora, ou bien encore Miko et Carte d'Or. Le deuxième grand producteur européen, loin derrière, est Nestlé, représenté en France par la marque Gervais. Toutefois, les enseignes locales et artisanales subsistent encore dans bien des pays. En France, ces petits ou moyens producteurs représentent 35% du marché<sup>(i)</sup>.

Le marché européen est segmenté différemment selon le pays. Il est à noter que les leaders à l'exportation sont la Belgique, le Danemark, la Finlande, l'Allemagne et la Grèce, pays sachant tirer profit des facilités de distribution au sein de l'Europe; tandis que les premiers importateurs sont la France, les Pays-Bas, le Royaume-Uni et l'Espagne (Hoyer, 1998).

La consommation de crèmes glacées progresse constamment mais très lentement, à raison de 1% par an, malgré le marché potentiel de certains pays de l'est où le développement s'accélère (Hoyer, 1998). Le marché est constamment alimenté de produits innovants et diversifiés, supportés par des stratégies marketing agressives ciblant de plus en plus des tranches d'âges spécifiques, comme par exemple les plus de 50 ans qui seront de plus en plus nombreux dans les années à venir, ou les jeunes et les enfants, ouverts aux nouveaux produits.

Le vieillissement de la population en Europe, au pouvoir d'achat et aux exigences accrues, promet la pérennité des crèmes glacées et l'essor de produits à haute valeur ajoutée comme les dénommés *premium* et les gâteaux glacés, et annonce aussi les tendances naissantes du marché. Celui-ci devra continuer à chercher un équilibre entre les demandes pas toujours compatibles de plaisir, qualité, nutrition, santé et bien-être.

### **Pourquoi étudier les crèmes glacées?**

Les glaciers font constamment face à un marché important, évolutif et qui de surcroît nécessite une innovation permanente. L'appel à la recherche pour relever ce défi ne s'est donc pas fait attendre, et remplace peu à peu le traditionnel savoir-faire des producteurs. Dans les années 90, des moyens techniques spécialisés comme la cryo-microscopie, l'analyse de particules par diffraction laser, ou la rhéologie ont été mis au point et adaptés à l'investigation des crèmes glacées. Ces recherches se multiplient et profitent également des savoirs issus de disciplines et domaines divers, comme le génie chimique, la sciences des polymères ou des systèmes colloïdaux, pour n'en citer que quelques-uns. Cet essor est bien sûr justifié par des intérêts économiques considérables.

La complexité de la crème glacée, qui contient nombre d'éléments structurels comme les cristaux de glace, les bulles d'air, les globules gras, des micelles de protéines, des polymères en solution, etc., est ainsi redécouverte et les multiples connexions entre la formulation, la texture,

la structure, les conditions de fabrication et l'appréciation du consommateur sont de mieux en mieux éclairées. Avec l'appui de la recherche, ce puzzle gigantesque se construit, une littérature récente et abondante en témoigne. Notre travail apportera une pièce supplémentaire à ce puzzle et s'intéressera à des aspects du procédé et de la formulation.

En été, nous avons mené au laboratoire une analyse sensorielle d'échantillons de crèmes glacées à la vanille du commerce, de deux grands fabricants. L'un est activement investi dans la recherche et développement appliqués aux crèmes glacées à Beauvais, en France, l'autre est un symbole mondial de la crème glacée de haut de gamme, danois d'origine et racheté par un grand groupe nord-américain. Les juges, des consommateurs lambda, ont dégusté les glaces des deux marques, Gervais (de Nestlé) et Haagen Dazs (filiale de Pillsbury), et ils ont détecté entre les deux crèmes glacées des différences significatives dans l'appréciation du goût et de la texture (Figure 1).

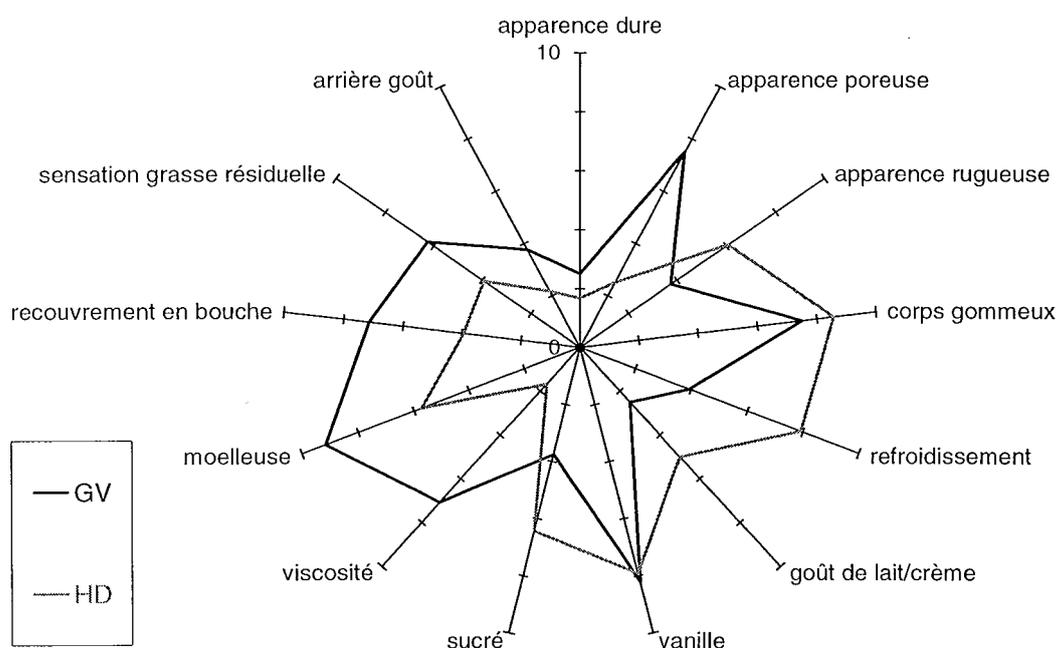


Figure 1. Notations sur 10 des attributs sensoriels, présentées en coordonnées polaires, d'échantillons de glace à la vanille Gervais (GV) et Haagen Dazs (HD).

Parallèlement, nous avons fabriqué, d'après une recette simple, nos propres échantillons de crème glacée à la vanille, et avons fait varier le type d'émulsifiants, sachant que ceux-ci participent de manière importante à la structure, à la texture et à l'aspect des crèmes glacées (Goff, 1997; Gelin et al. 1996b). Comme nous le verrons dans la partie exposant les résultats de nos travaux, la plupart de nos glaces furent mieux notées que celles du commerce, de marques aussi "prestigieuses" soient-elles.

## Les objectifs de cette étude

Il apparaît alors important de savoir à quoi sont dues ces différences, les subissons-nous ou les maîtrise-t-on? Epris de curiosité scientifique, nous avons souhaité en savoir un peu plus sur le chemin parcouru par les ingrédients de la formulation des glaces jusqu'à la constitution d'un produit, si appréciable pour les consommateurs. Il s'agit là d'un problème simple et compliqué à la fois.

Il existe une multitude de voies pouvant être empruntées et aboutissant toutes à un produit qui sera jugé "bon". Après tout, le consommateur-roi décide. Aussi, rien n'est plus facile que de rater la fabrication d'une crème glacée, et quand bien même elle serait réussie, un consommateur étourdi pourrait très bien mal stocker ou tout simplement laisser fondre sa crème glacée avant de la déguster. C'est un produit fragile. Comment le mix, qui n'est que du lait gras, sucré et parfumé franchit une à une les étapes du procédé de fabrication, esquivant les innombrables obstacles et risques d'échec inhérents à la production, pour enfin constituer un produit bien congelé, attrayant, moelleux, savoureux?

Texture, structure et qualité, éléments indissociables, se construisent à chaque étape du procédé, et même avant, lorsque le choix de la formulation se fait. Nous nous intéresserons dans ce travail aux opérations clé de la construction de la structure du produit, à savoir le **foisonnement** et la **congélation**, et mettrons l'accent sur l'aspect **rhéologie**, science qui étudie la déformation des matériaux et d'une certaine façon leur structure.

Nous nous proposerons également d'**étudier ces deux opérations séparément**, et ce, afin d'obtenir de nouvelles informations sur ce qui pourrait se produire à l'intérieur du système classique de foisonnement et congélation, à savoir, l'échangeur de chaleur à surface raclée. Celui-ci, à cause de sa géométrie et ses conditions habituelles de fonctionnement, rend en effet difficile l'examen du produit en son intérieur, et reste considéré comme une boîte noire.

Cette stratégie, qui a prouvé son intérêt (Windhab et Bolliger, 1995), permettra de répondre à des inquiétudes soulevées particulièrement par le sujet du foisonnement, auquel on s'intéresse de plus en plus dans le secteur agro-alimentaire (Campbell, 1999); ainsi pourrait-on transférer nos résultats à d'autres produits foisonnés, alimentaires ou non. Nos résultats seront confortés par des expériences préalables réalisées avec des solutions moussantes.

Notre étude sera menée dans un outil rhéologique développé et mis au point au GEMICO, que nous avons appelé **rhéo-réacteur**. Celui-ci est un outil efficace, versatile et original, qui permet de mimer, jusqu'à un certain point, des conditions de procédé pendant le foisonnement et la congélation et d'effectuer un suivi rhéologique *in situ*. Le développement structurel de systèmes complexes évolutifs comme le mix qui est transformé en mousse, laquelle est à son tour transformée en crème glacée, peut être alors caractérisé dans ledit rhéo-réacteur.

Nous examinerons, dans la mesure du possible, les **effets des conditions de foisonnement et de congélation sur la rhéologie** des produits ainsi que certains **effets de formulation**. Nous serons ainsi confrontés à de complexes couplages entre procédé et formulation, tous deux parfois difficilement dissociables, mais évidemment responsables des propriétés finales des produits.

Nos recherches se focalisant sur la rhéologie et la structure des crèmes glacées, nous avons choisi d'étudier l'effet des additifs qui font partie des formulations courantes et qui ont une incidence directe sur ces deux propriétés. Deux catégories d'additifs sont à distinguer: les épaississants, appelés **stabilisants** dans le milieu des glaciers, et les tensioactifs plus communément appelés **émulsifiants**. Nous montrerons que leur utilisation (ou non utilisation) conduit à des comportements rhéologiques et à des structures différentes, et donc à un produit fini de caractéristiques différentes... pouvant être appréciées par le consommateur. Celui-ci, après tout, aura le dernier mot.

Nous suivrons donc, à travers ce travail, l'apparition et le parcours des différentes entités qui constituent la structure de la crème glacée: bulles, cristaux de glace, globules gras et phase continue. Autrement dit, nous montrerons comment le mix foisonne pour former une mousse, comment celle-ci est congelée pour devenir une crème glacée, et ce, vu sous l'angle particulier de la rhéologie.

Nous compléterons notre travail par un examen de **la structure et la texture** du produit final, en insistant sur le sort des **globules gras**. Ce puzzle complexe qu'est la crème glacée est construit par une fonction procédé d'un côté et par une fonction formulation de l'autre, toutes deux ayant un impact très important sur les qualités du produit. Le nécessaire doit être fait pour obtenir un produit de qualité et en somme, nous montrerons comment il est possible d'atteindre cet objectif, de notre point de vue. Après tout, le plaisir n'a pas de prix, et sinon pourquoi des consommateurs, dont moi-même, payent-ils jusqu'à 10 euros/litre leur glace? Et pourquoi 15 milliards de dollars sont dépensés chaque année dans le monde (Russell et Gerrard, 1996) pour un produit dont la moitié du volume est de l'air?

---

<sup>(1)</sup> European Dairy Magazine, Fev 2001, vol. 1.

CHAPITRE I  
REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

# CHAPITRE I

## REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

Ce travail aborde un vaste sujet, qui fera appel à des connaissances pluridisciplinaires. Nous commençons ce chapitre par une présentation concise des crèmes glacées. Par la suite nous suivrons en détail comment le produit évolue au cours de son procédé de fabrication. Ainsi nous présenterons les aspects liés à l'émulsion du mix, à son foisonnement, puis à sa congélation, en soulignant les points plus importants et intéressants pour nos recherches. Finalement, nous rassemblerons les informations disponibles à propos de l'axe de notre travail, la rhéologie.

### 1. CREMES GLACEES: GENERALITES

#### 1.1. COMPOSITION DES CREMES GLACEES

La composition peut être très variable selon les législations locales et selon le type commercial de produit. Par exemple, les glaces avec la dénomination "premium", de meilleure qualité, sont notamment plus riches en matière grasse et contiennent plus de solides totaux (Tableau I- 1).

Tableau I- 1. Composition des crèmes glacées\*.

	% en masse	% typique
Solides de lait	9-11,5	10
Matière grasse	7-12	10
Sucre	12-16	14
Sirop de glucose ou fructose	4-6	4
Emulsifiant + stabilisant	0,45 - 0,65	0,5 (0,2+0,3)
Arôme + colorant	<0,2	<0,2
Solides totaux	34-38	38
Eau	60-62	62
<i>Air (% en volume)</i>	45-55	50

\*source: Marshall et Arbuckle, 1996; Madden, 1989; Everington, 1991; Andreasen et Nielsen, 1998.

Il existe dans le marché une gamme abondante d'ingrédients entrant dans la formulation des crèmes glacées. Les plus classiques ou fréquents sont listés dans le Tableau I-2. Au produit final sont incorporés arômes, colorants et éventuellement des inclusions (morceaux de fruits, noix, etc.).

Tableau I-2. Ingrédients habituellement utilisés dans la formulation des crèmes glacées.

Solides de lait	Poudre de lait écrémé. Extrait solide dégraissé de lait (ESDL, MSNF en anglais). Poudre de lactosérum.
Matière grasse	Crème laitière. Beurre. Huile de beurre (matière grasse laitière anhydre, MGLA). Huile végétale (palme, coco).
Edulcorants	Saccharose. Sirops de maïs (de glucose ou fructose).
Stabilisants	Alginates (E401). Carraghénane (E407). Gomme de caroube (E410). Gomme de guar (E412). Gomme xanthane (E415). Carboxyméthylcellulose (CMC, E466).
Emulsifiants	Mono et di-glycérides (E471). Esters de sorbitan (Tween ou span 80, E494).

source: Madden, 1989; Andreasen et Nielsen, 1998.

## 1.2. FONCTIONNALITE DES INGREDIENTS

### **Matière grasse**

La matière grasse, laitière ou végétale, contribue au goût du produit mais surtout au développement de la structure et à l'apparence sèche du produit (Andreasen et Nielsen, 1998; Madden, 1989). Elle se trouve dispersée sous forme de globules gras partiellement solidifiés et coalescés par le refroidissement et le cisaillement du procédé de congélation. Ces globules gras se concentrent autour des bulles d'air pour les stabiliser. Les conditions de température et d'agitation pendant la congélation, les propriétés de congélation des matières grasses et les interactions avec d'autres constituants (émulsifiants, protéines, air) doivent donc être contrôlées pour obtenir un produit de bonne texture (Marshall et Arbuckle, 1996; Andreasen et Nielsen, 1998).

### **Edulcorants**

Naturellement, les édulcorants fournissent le goût sucré, modérant le goût de la matière grasse et rehaussant les arômes de fruit. Le mélange de sucre et de sirop de maïs contribue à la viscosité et contrôle le point de congélation commençante du mix, donc la quantité de glace formée, ce qui sera essentiel pour la qualité du produit durant le stockage et sa texture finale (Keeney, 1982; Marshall et Arbuckle, 1996; Madden, 1989; Andreasen et Nielsen, 1998).

### **Solides de lait**

Regroupant les protéines laitières (38%) —caséines et de lactosérum notamment— le lactose (50%) et des sels (7%), les solides de lait participent à la viscosité, diminuent le point de congélation du mix et améliorent la résistance thermique du produit (Marshall et Arbuckle 1996). Les protéines sont actives aux interfaces et contribuent à la stabilité de l'émulsion et de

la mousse. Le lactose, accompagnant inévitablement les solides de lait, contribue au goût sucré mais il limite l'usage des solides de lait, dont il représente la plus grande partie, car en excès il cristallise et produit une texture sableuse désagréable, un grave défaut de qualité. Les sels en moindre quantité jouent un rôle secondaire pour les interactions protéiques et arrondissent le goût (Marshall et Arbuckle 1996, Madden 1989, Andreasen et Nielsen 1998).

### **Emulsifiants**

Les deux types d'émulsifiant couramment utilisés, mono et/ou di-glycérides, et esters de sorbitan éthoxylés (nommés Tween® ou polysorbates) ou non (nommés Span®) sont souvent combinés, mais ne sont pas ajoutés que pour stabiliser l'émulsion du mix. Dans le milieu se trouvent en effet suffisamment de protéines pour assurer la stabilité, et les émulsifiants sont responsables de sa déstabilisation, par déplacement des protéines de l'interface huile/eau. Les émulsifiants favorisent ainsi le phénomène dit de "coalescence partielle" des globules autour des bulles d'air (Keeney, 1982; Xalabarder, 1994; Goff, 1997b; Andreasen et Nielsen, 1998). Ce phénomène est à l'origine de l'aspect sec désirable de la glace, de l'amélioration de la capacité de foisonnement, du corps, de la texture et de la résistance au choc thermique (Xalabarder, 1994; Hervé et Toursel, 1997; Andreasen et Nielsen, 1998).

### **Stabilisants**

Les stabilisants sont en fait des épaississants, pour la plupart des polysaccharides. Ils sont appelés ainsi dans le milieu industriel des glaces car leur recours a pour objectif principal celui de contrôler la taille finale des cristaux de glace dans le produit fini, en d'autres mots, celui de le stabiliser. Pour profiter de leur synergie, deux ou plusieurs hydrocolloïdes stabilisants sont habituellement utilisés dans la fabrication de la crème glacée. Principaux responsables de la viscosité du mix, ils contribuent au foisonnement, et améliorent consistance et résistance aux fluctuations de température (Madden, 1989; Goff et al., 1993). Toutefois, comme nous venons de l'évoquer, la principale raison de leur usage est leur capacité de contrôler la taille de cristaux de glace pendant la congélation et le stockage —par des mécanismes méconnus— ce qui est très important pour la texture finale du produit (Moore et Shoemaker, 1981; Keeney, 1982; Marshall et Arbuckle, 1996; Madden, 1989; Hervé et Toursel, 1997; Andreasen et Nielsen, 1998).

## **1.3. PROCEDE DE FABRICATION**

L'ensemble du process de fabrication de crème glacée est schématisé dans la Figure I-1 et présenté étape par étape ci-dessous.

### **Pasteurisation**

Après le mélange des ingrédients du mix, celui-ci est pasteurisé. La pasteurisation est le point critique de contrôle biologique, destiné à éliminer les bactéries pathogènes et à diminuer la quantité de micro-organismes qui peuvent détériorer le produit (Goff et al., 1995).

Traditionnellement réalisée à 69°C/30 min, elle se fait le plus souvent en continu à plus haute température et temps plus court (HTST<sup>1</sup> 82-87°C pendant 15 à 30 s.), toute particule du produit devant être maintenue à une température minimale durant un temps minimum (Goff et al., 1994). Mais un traitement excessif peut donner de mauvais goûts de cuit ou de caramel (Andreasen et Nielsen 1998).

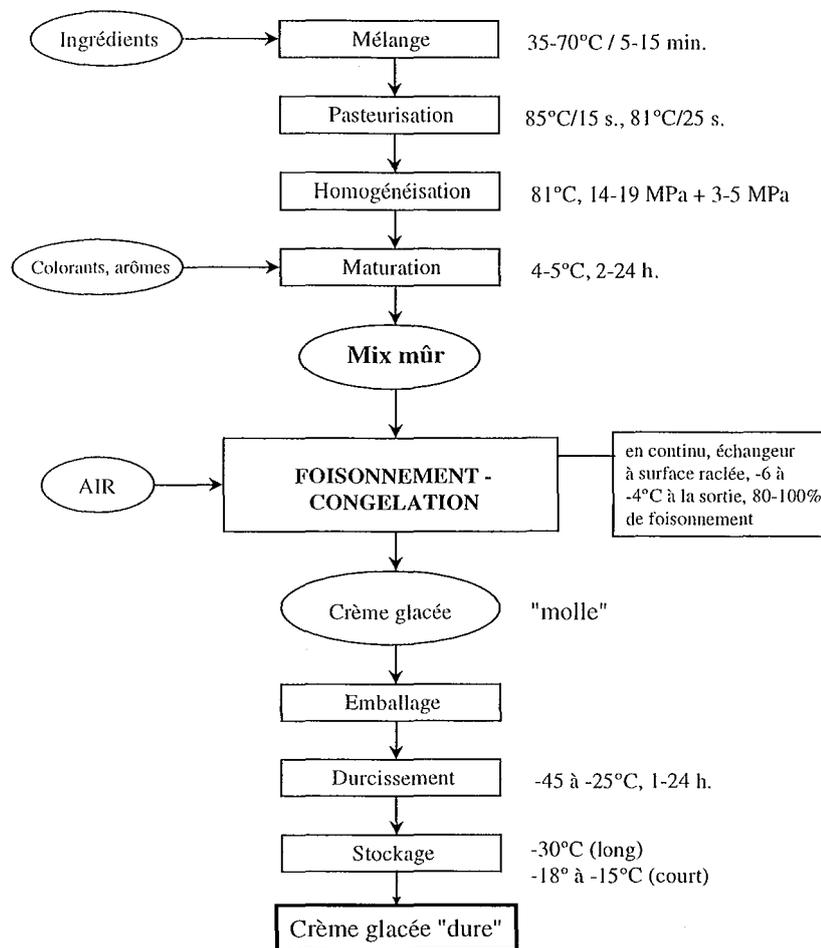


Figure I-1. Procédé de fabrication de la crème glacée.

### Homogénéisation

Généralement réalisée en deux étapes afin d'éviter la reacoalescence de la matière grasse et tout de suite après la pasteurisation (pour profiter de ce que le mix chaud est moins visqueux), l'homogénéisation consiste à appliquer au mix un sévère traitement mécanique, en l'obligeant à passer à travers un orifice avec une différence de pression amont/aval de 8 à 18 MPa (80 à 180 bars). Le but est de créer une émulsion stable de matière grasse, dispersée en globules de moins de 1 µm (Russell et Gerrard, 1996; Thomas, 1981; Goff et al., 1995). On cherche à «dispenser au maximum les globules gras et faciliter la création, entre les protéines et les stabilisants, d'un réseau qui retiendra l'air injecté et permettra d'obtenir la spongiosité recherchée » (Xalabarder, 1994). Elle sert aussi à incorporer les stabilisants peu solubles (Goff et al., 1994). L'efficacité

<sup>1</sup> De l'anglais: *High Temperature Short Time*.

de l'homogénéisation est variable selon la température, la pression, le type d'homogénéisateur et la composition du mix (Andreasen et Nielsen, 1998).

### **Maturation**

Après refroidissement jusqu'à 4°C, le produit est maintenu à cette température au moins 2 heures, souvent une nuit. A ce stade la matière grasse cristallise partiellement, les biopolymères sont mieux hydratés, les protéines interagissent avec les émulsifiants et la viscosité augmente (Marshall et Arbuckle, 1996; Andreasen et Nielsen, 1998; Goff et al., 1995). Toutes ces conditions seront favorables au développement structurel du produit. C'est à ce moment que l'on ajoute le colorant et certains arômes.

### **Foisonnement et congélation**

L'injection d'air et le refroidissement s'effectuent simultanément dans un échangeur de chaleur à surface raclée (ESCR) pour obtenir en quelques dizaines de secondes une crème glacée molle, fluide et plus ou moins visqueuse, typiquement à -4°C et 100% de taux de foisonnement (le double de volume par rapport au volume initial de mix). La dispersion d'air produira la texture légère et spongieuse, la sensation crémeuse en bouche, la résistance à la fonte et la stabilité durant le stockage (Andreasen et Nielsen, 1998). Environ 50% de l'eau est congelée, et si le refroidissement est rapide, plus nombreux et petits seront les cristaux de glace, et plus le produit sera stable au stockage et de texture moelleuse (Marshall et Arbuckle, 1996; Hartel, 1996; Andreasen et Nielsen, 1998). En même temps, l'émulsion de matière grasse est déstabilisée, ce qui est en fait bénéfique puisque cela apporte stabilité à la mousse d'air, l'aspect sec recherché, et une texture crémeuse (Madden, 1989; Andreasen et Nielsen, 1998). A la sortie du foisonneur-congélateur peuvent être ajoutées des inclusions, l'enrobage ou tout autre accompagnant (gâteau, biscuits, etc.).

### **Durcissement**

Dans des chambres ou tunnels où passe à une vitesse de 5 à 10 m/s un courant d'air très froid (-45 à -25°C) ou sur des plaques réfrigérantes (*plate freezer*) plus performantes, jusqu'à 80% de l'eau finit par congeler, et la température au cœur du produit atteint -15°C (Everington, 1991; Goff et al., 1995; Andreasen et Nielsen, 1998). Le produit retrouve ainsi la consistance quasi solide que l'on connaît.

### **Stockage**

Selon les besoins, il s'effectue à -18°C pour un stockage court ou -30°C pour une conservation plus longue. Il faut rappeler qu'après le durcissement, la qualité de la crème glacée ne peut être améliorée, et sa conservation dépendra exclusivement des conditions post-process, du strict respect de la chaîne du froid lors du transport et la commercialisation. En dessous de -25°C, la crème glacée est stable à long terme sans danger de croissance de cristaux de glace, mais au-dessus de cette limite, la croissance de cristaux de glace est possible et dépend de la température de stockage, ce qui restreint la durée de vie du produit (Goff et al., 1995).

## 2. STRUCTURE ET PHENOMENES INTERFACIAUX

### 2.1. L'EMULSION DU MIX

Le mix est une émulsion de 8 à 12% de matière grasse laitière, issue du procédé d'homogénéisation. La phase dispersée est représentée par des globules gras, de taille d'environ 1  $\mu\text{m}$  et partiellement cristallisés à température de réfrigération, entourés d'une couche interfaciale de protéines et d'émulsifiants adsorbés au hasard juste après homogénéisation (Goff, 2001). La taille des globules gras dépend des conditions d'homogénéisation qui peuvent influencer la texture finale du produit (Schmidt et Smith, 1989; Koxholt et al., 2001).

La phase aqueuse continue contient en solution des sucres, les protéines de lactosérum non-adsorbées, les sels et les polysaccharides, ainsi que des micelles de caséine non adsorbées en suspension (Goff, 2001).

Pendant l'étape de maturation, les émulsifiants ajoutés déplacent les protéines de la surface des globules gras en diminuant davantage la tension de surface (Buchheim, 1997). Cette désorption de protéines est une condition nécessaire au phénomène de déstabilisation de l'émulsion lorsqu'elle sera congelée, donc très importante pour la texture finale de la crème glacée. Elle dépend très fortement de la nature et de la concentration des émulsifiants choisis dans la formulation (Gelin et al., 1996a).

Ainsi, il a été montré que les émulsifiants de faible masse molaire et HLB (*hydrophilic / lyophilic balance*) élevé de type polysorbate, comme les Tween® ou Span® 60 ou 80 désorbent considérablement les protéines même à des faibles concentrations, et ce dès 0.02% (Bolliger et al., 2000). En excès ces émulsifiants forment des micelles qui peuvent occasionner la déstabilisation de l'émulsion même avant la congélation du mix (Gelin et al., 1996a). Par contre, les émulsifiants de type mono ou diglycérides ne provoquent qu'une désorption modérée de protéines et par conséquent une plus faible déstabilisation ultérieure (Gelin et al., 1996a ; Pelan et al., 1997; Goff, 1997a ; Bolliger et al., 2000).

De leur côté, les protéines de lait adsorbées aux globules gras présentent des susceptibilités différentes à être déplacées par les émulsifiants. Les protéines de lactosérum, dont les lactoglobulines, sont désorbées nettement plus facilement que les caséines ; celles-ci, par conséquent, évitent mieux la floculation des globules gras (Goff, 2001 ; Gelin et al., 1996a).

Il est d'ailleurs nécessaire qu'une partie des caséines demeure à la surface des globules gras car grâce à leur capacité de former des micelles et des ponts entre elles, elles contribuent à la

stabilisation des structures d'air et matière grasse dans la crème glacée (Gelin et al., 1996a ; Goff, 2001).

L'accumulation de surfactants à la surface des globules favorise certes la stabilité thermodynamique de l'émulsion, mais ils rendent plus mince la membrane, la viscosité interfaciale diminuant et les globules se fragilisant. Par ailleurs, à la température de maturation, plus de 50% de la matière grasse est cristallisée étant donné que son point de solidification s'étale entre  $-40$  et  $40^{\circ}$  C, ce qui confère au mix plus de viscosité, un seuil d'écoulement plus élevé (Marshall et Arbuckle, 1996 ; Pelan et al., 1997; Thomas, 1981) et favorise son aptitude au foisonnement (Leser et Michel, 1999).

Les globules gras ayant perdu leur stabilité stérique fournie par les protéines et partiellement cristallisés seront plus facilement déstabilisés sous l'action du cisaillement et du refroidissement pendant la congélation (Goff, 1997 a; Thomas, 1981).

Des tentatives de prédiction du degré de déstabilisation ont été proposées par Goff (1997 b) par des mesures de tension interfaciale entre la matière grasse et la phase aqueuse, proportionnelle à la concentration en surface des protéines, ou par la détermination directe de cette concentration ou par des mesures de viscosité interfaciale. Ces mesures, effectuées dans le mix traduisant la fragilité ou l'intégrité de la membrane, seraient liées au taux de déstabilisation possible dans la crème glacée.

## 2.2. DESTABILISATION DE L'EMULSION ET GENERATION DE LA STRUCTURE AEREE

C'est pendant le passage du mix mûré avec l'air dans un échangeur à surface raclée, pour le foisonnement et la congélation, qu'à lieu la **déstabilisation** (*clumping*) **de l'émulsion de matière grasse**, ce qui aura des effets bénéfiques pour la texture finale du produit (Sherman, 1966; Keeney, 1982; Goff, 1997b). Cette "désémulsion" est la conséquence de la rupture de la membrane protéine-émulsifiant fragilisée des globules, en raison de l'application d'une vitesse ou contrainte de cisaillement et d'un refroidissement très importants. La désémulsion se manifeste, d'après Goff et al. (1999), par trois phénomènes différents. Le premier de ces phénomènes est la coalescence proprement dite des globules gras, le deuxième est la floculation, qui peut être réversible, et le troisième est la coalescence partielle. Celle-ci peut être considérée comme une floculation irréversible où les globules gras gardent leur identité individuelle.

La déstabilisation de la matière grasse est étroitement liée à la **stabilisation de la structure aérée** créée dans l'échangeur à surface raclée (Goff, 1997b). En effet les globules gras agrégés recouvrent en partie la surface des bulles mais peuvent également se trouver dans le sérum

(Goff, 1999) et avec l'aide des globules gras discrets non coalescés et des protéines, ils stabilisent l'interface air/eau (Figure I-2; Goff, 2001). Ces globules gras discrets et agrégés à la surface des bulles ou dispersés dans le sérum procurent une intégrité structurelle au produit aéré en formant un réseau tridimensionnel.

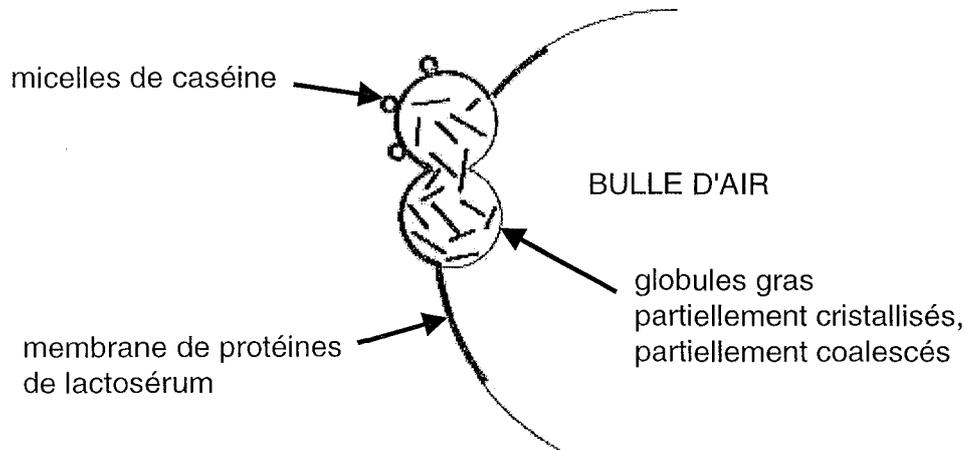


Figure I-2. Déstabilisation des globules et structure des bulles d'air

Cette structure, fondée sur la déstabilisation de la matière grasse, a été associée à des attributs de qualité de la crème glacée recherchés tels que l'apparence sèche (Keeney, 1982; Kokubo, 1994; Xalabarder, 1994; Sakurai et al., 1996; Goff, 1997b), l'extrudabilité, la facilité de moulage et d'emballage et le potentiel conséquent pour la création de nouveaux produits (Goff, 1997a), la résistance thermique ou la façon de fondre (Xalabarder, 1994; Goff, 1997a; Koxholt, 2001; Bolliger et al., 2000) ainsi que l'ensemble de la texture, notamment les caractères crémeux et moelleux (Gelin et al., 1996b; Goff, 1997b). Par contre, une faible déstabilisation résulte en une apparence "mouillée", moins de rigidité et un faible foisonnement (Thomas, 1981 ; Pelan et al., 1997).

### 2.2.1. Effets de la formulation

Il faut savoir que la déstabilisation de l'émulsion n'a lieu qu'en présence d'émulsifiants (Keeney, 1982; Gelin et al., 1996b). Toutefois, l'excès d'émulsifiants provoque du barattage et la coalescence des bulles d'air (Pelan et al., 1997). En effet il a été montré que les émulsifiants déplacent les protéines aussi à l'interface air/eau, par un mécanisme "orogénique" et la présence d'émulsifiant, mobile aux interfaces, serait propice au drainage, ce qui conduirait au collapse de la mousse (Leser et Michel, 1999). Comme cela a déjà été mentionné, l'effet des émulsifiants de type polysorbate sur la déstabilisation est plus important que celui des monoglycérides du fait de leurs capacités de désorber les protéines de la surface des globules gras. Les monoglycérides ont toutefois l'avantage d'avoir un faible HLB et d'être apolaires: ils sont de

meilleurs agents moussants (Keeney, 1982), et rendent les globules gras plus hydrophobes, ce qui assure les interactions entre les globules et les bulles d'air (Buchheim, 1997; Pelan et al., 1997). C'est pourquoi, dans l'industrie des glaces, glycérides et polysorbates sont combinés (Xalabarder, 1994).

L'emploi de substituts de matière grasse laitière ou l'ajout de protéines (solides de lait) peut avoir un effet sur le degré de désémulsion. Sakurai et al. (1996) trouvèrent dans l'ordre crème > beurre > huile végétale un taux de déstabilisation plus élevé. Gelin et al. (1996b) indiquent que la déstabilisation dépend plutôt de la combinaison protéine/émulsifiant, car les protéines de lactosérum permettent plus facilement l'agrégation des globules que les caséines; celles-ci, en partie adsorbées à l'interface, constituent un obstacle physique à la coalescence. Egalement, la diminution du ratio protéine / matière grasse ou l'addition de certains ingrédients comme la crème laitière sucrée, le jaune d'œuf, les sirops de maïs de bas DE ou la gomme xanthane, favorisent la déstabilisation (Thomas, 1981).

### 2.2.2. Effets des conditions de procédé

**Refroidissement, cisaillement et foisonnement** simultanés sont les trois conditions nécessaires pour la déstabilisation de la matière grasse (Goff, 1997a; Koxholt, 2001). La température du procédé de congélation doit être contrôlée car elle détermine le ratio liquide/solide de la matière grasse (Goff, 1997b). Les protubérances cristallines observées dans les globules gras à basse température pourraient pénétrer les films de globules voisins et provoquer l'agrégation (Goff, 1997a). Kokubo (1994) observa ainsi que les basses températures fragilisaient la membrane des globules gras. De plus, si la température de sortie du foisonneur-congélateur diminue, la phase non-congelée où se trouvent les globules devient très concentrée, ce qui favorise les interactions entre eux (Sakurai et al., 1996; Gelin et al., 1994), d'autre part les nombreux cristaux créés contribuent au cisaillement des globules (Goff, 1997a).

Logiquement, Kokubo (1994) et Sakurai et al. (1996) observèrent une déstabilisation plus importante en augmentant la vitesse d'agitation pendant la congélation. Les cristaux de glace aidés par l'agitation mécanique pourraient enlever une partie de la couche adsorbée à la surface des globules et faciliter les interactions globule-globule (Gelin et al., 1994; Goff, 1997b). De même, le choix de la géométrie de l'échangeur est important, étant donné que la réduction en soi de l'espace entre les parois des cylindres internes et externes conduit à un cisaillement plus fort et à la formation de plus nombreux cristaux de glace, eux aussi responsables du cisaillement des globules et donc de leur déstabilisation (Kokubo et al., 1996). Il a également été observé qu'à taux de foisonnement élevé, la déstabilisation est favorisée car les globules gras convergent vers les interfaces air/eau créées où ils se concentrent et tendent à s'agréger (Kokubo, 1994; Gelin et al., 1994).

### 3. FOISONNEMENT

Une dispersion biphasique est appelée "mousse" si la phase dispersée dans la phase continue liquide est un gaz. Pour qu'une mousse soit durablement stable, la phase continue doit contenir des agents moussants ou surfactants pour stabiliser l'interface des bulles (Heller et Kuntamukkula, 1987). En raison de leurs propriétés mécaniques et thermiques, les mousses ont de multiples applications (extraction de pétrole, extincteurs) et sont retrouvées dans des produits cosmétiques, alimentaires, etc. Dans le domaine alimentaire les produits aérés sont l'image de produits raffinés comme les mousses, le soufflé, le Champagne ou le Capuccino. C'est pourquoi les produits aérés, appuyés par un marketing éloquent, gagnent de plus en plus d'intérêt commercial et donc industriel et scientifique. Les nombreux bienfaits des bulles, comme la procuration d'une texture agréable et légère ou la certitude d'absence de calories, font souvent oublier au consommateur qu'il paye de l'air en achetant du pain ou de la crème glacée, qui peut contenir jusqu'à 50% d'air en volume (Campbell et Mougeot, 1999).

Deux catégories de mousses sont à distinguer: les mousses sèches et les mousses humides. Les mousses sèches ont une très grande quantité de gaz par rapport au volume de liquide, *i. e.* la fraction volumique de gaz  $\phi$  est supérieure à 0,74, et leur structure typique est représentée par des bulles polyédriques adjacentes seulement séparées par de très minces films liquides. Les zones séparant 3 ou 4 bulles, appelées bordures de Plateau, contiennent la plus grande partie de la phase continue. Les mousses humides contiennent suffisamment de phase continue pour que les bulles soient sphériques et qu'il n'y ait ni contact ni interactions entre elles. La dispersion n'est plus une vraie mousse, mais une "émulsion de gaz" (Benabdeljalil, 1996).

#### 3.1. FORMATION D'UNE MOUSSE

La fabrication d'une mousse suppose la dispersion de gaz dans la phase continue. Dans la fabrication industrielle de la crème glacée, ce processus a lieu dans l'échangeur de chaleur à surface raclée, d'habitude en régime laminaire avec cisaillement important et haute viscosité de la phase continue, ce qui favorise la formation de petites bulles d'air, bien que cela exige de très grandes quantités d'énergie (Djelveh et al., 1995a).

La génération d'une mousse peut être considérée comme un équilibre dynamique entre la dispersion et la coalescence de bulles, c'est-à-dire entre les forces de cisaillement et les forces de stabilisation (pression de Laplace) agissant sur les bulles (Hanselmann et Windhab, 1999).

Walstra (1989b) explique que la rupture d'une bulle pour en former de plus petites exige une contrainte externe, pourvue par un gradient de vitesse, de l'ordre de la pression de Laplace,  $\Delta p$ .

$$\Delta p = \frac{2\sigma}{r_b} = \frac{4\sigma}{d_b} \quad (\text{I-1})$$

où  $\sigma$  est la tension interfaciale,  $r_b$  le rayon de la bulle et  $d_b$  le diamètre de la bulle.

La pression de Laplace est une force dans la bulle s'exerçant vers l'extérieur, équivalente à la surpression du gaz dans la bulle par rapport au liquide extérieur. Une bulle tend par cette pression à conserver sa taille et sa forme. La pression de Laplace est opposée aux forces de tension de surface qui sont dirigées vers l'intérieur. Utilisant  $\Delta p$  pour estimer la contrainte  $\tau$ , et connaissant la viscosité de la phase continue, on peut en déduire le cisaillement nécessaire à la rupture des bulles d'une taille donnée (Walstra, 1989b):

$$\dot{\gamma} \approx \frac{\Delta p}{\eta_{ph.continue}} \quad \text{avec } \tau \approx \Delta p$$

Si la phase continue est rhéofluidifiante obéissant la loi de puissance  $\eta = k\dot{\gamma}^{n-1}$  (ce qui est le cas du mix) le cisaillement nécessaire pour obtenir des bulles de taille inférieure à un diamètre  $d_b$  s'exprime par:

$$\dot{\gamma} \approx \left( \frac{4\sigma}{d_b k} \right)^{1/n}$$

où  $k$  est l'indice de consistance et  $n$  l'indice d'écoulement ( $n < 1$ ).

Pour le foisonnement de mix, nous pouvons avec cette relation calculer un ordre de grandeur de la vitesse de cisaillement nécessaire à l'obtention de bulles de diamètre inférieur à 100  $\mu\text{m}$ , dans le mix, typiquement avec  $k=1$ ,  $n=0,5$  et  $\sigma=0,05$  N/m:

$$\dot{\gamma} = \left( \frac{4 \times 0,05}{100 \times 10^{-6}} \right)^2 = 4 \times 10^6 \text{ s}^{-1} \quad (\text{I-2})$$

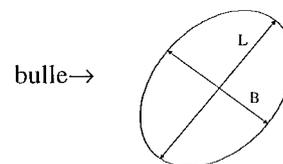
On sait que le cisaillement doit agir contre la contrainte de Laplace pour que la rupture d'une bulle ait lieu par cisaillement. Avant de se casser, une bulle est déformée par les forces auxquelles elle est soumise. L'amplitude de la distorsion (et sa valeur correspondant à la rupture) est proportionnelle au nombre de Weber (parfois appelé nombre de capillarité) exprimé par le rapport de la contrainte de déformation, ou contrainte visqueuse exercée par le liquide externe ( $\eta_c \dot{\gamma}$ ) et la contrainte de Laplace qui tend à préserver la sphéricité de la bulle (Peters, 1992; Janssen et al., 1994) :

$$We = \frac{\eta_c \dot{\gamma} d_b}{a\sigma} \quad (\text{I-3})$$

Dans cette équation, le facteur  $a$  peut être 1 (Djelveh et al., 1999; Kroezen et Groot Wassink, 1987) ou 2 (Janssen et al. 1994) ou 4 (Hanselmann et Windhab, 1999) La rupture a lieu pour un nombre de Weber critique  $We_c$  qui correspond à une déformation relative critique de la bulle  $D'_c$ . La déformation relative de la bulle  $D'$ , ainsi que  $D'_c$  sont définis par :

$$D' = \frac{L - B}{L + B} \quad (\text{I-4})$$

$$D'_c = We_c \frac{19\lambda + 16}{16\lambda + 16} \quad (\text{I-5})$$



$D'_c$  est fonction du rapport de viscosités des phases dispersée et continue,  $\lambda$ , exprimé par:

$$\lambda = \frac{\mu_d}{\mu_c} \quad (\text{I-6})$$

Des expériences ont été menées par Grace (1982) avec des émulsions, afin d'évaluer  $D'_c$  en fonction de  $\lambda$ . Plus  $\lambda$  diminue, plus il est difficile de casser une goutte (ou une bulle) par cisaillement. A faible rapport de viscosités ( $<10^{-1}$ ) la relation entre  $\log(D'_c)$  et  $\log(\lambda)$  est linéaire, où  $A$  est une constante positive:

$$\log D'_c = -A \log \lambda + B \quad (\text{I-7})$$

Pour une crème glacée ou une dispersion non congelée mix/air,  $\lambda$  est inférieur à  $10^{-5}$ , et dans ce cas nous pouvons écrire:

$$D'_c = We_c \quad (\text{I-8})$$

Pour  $10^{-6} < \lambda < 10^{-4}$ , l'ordre de grandeur de  $D'_c$  se situe entre 10 et  $10^3$  (Grace, 1982). Or ce modèle simple ne serait valable qu'en absence de substances tensioactives à l'interface, donc quand sa réponse est quasi purement élastique. En présence d'émulsifiants, la déformation des bulles avant la rupture est plus importante car l'interface devient viscoélastique, et leur rupture pourrait correspondre à un  $We_c$  jusqu'à deux fois plus grand (Janssen et al., 1994).

La valeur acceptée du nombre de Weber critique se situe autour de 0,5, trouvée expérimentalement par plusieurs chercheurs (Djelveh et al., 1994; Kroezen et Groot Wassink, 1987). Cette valeur est relativement faible par rapport aux estimations montrées précédemment. Des mousses alimentaires avec des bulles de taille entre 43  $\mu\text{m}$  et 92  $\mu\text{m}$  ont été obtenues pour des nombres de Weber compris entre 0,21 et 0,37 dans un échangeur à surface raclée (Djelveh et Gros, 1995).

Dans une géométrie de type Couette l'expression de la contrainte prévalante est donnée par Carreau et al. (1993):

$$\tau = k \left[ \frac{4\pi N}{n \left( (D/d_a)^{2/n} - 1 \right)} \right]^n \left( \frac{R}{r} \right)^2 \quad (\text{I-9})$$

Dans cette équation  $d_a$  est le diamètre équivalent du mobile d'agitation s'il s'agit d'une analogie Couette. Djelveh et al. (1998) proposèrent à partir de cette relation une expression pour le diamètre moyen des bulles qui serait obtenu dans un espace annulaire étroit en régime laminaire:

$$\langle d_b \rangle = \frac{\sigma We (D^2 + d_a^2)}{2kD^2} \left[ \frac{n \left( (D/d_a)^{2/n} - 1 \right)}{4\pi N} \right]^n \quad (\text{I-10})$$

Une expression équivalente est donnée pour le diamètre "maximum" des bulles (défini comme le diamètre moyen plus une déviation standard) par Hanselmann et Windhab (1999), en fonction de la puissance  $P$  et les caractéristiques de l'installation, en régime laminaire:

$$d_{\max} = \frac{4We_c \sigma C_1 N D^2 s}{\pi^2 P} \quad (\text{I-11})$$

De cette relation il serait possible de prédire le diamètre des bulles en fonction des propriétés de la phase continue ( $\sigma$ ,  $k$  et  $n$ ), des caractéristiques géométriques de l'installation ( $D$  et  $Da$ ) et de la vitesse d'agitation  $N$ , en fixant à 0,5 le nombre de Weber. Pour une géométrie donnée, il faut noter que le facteur qui affecte de façon très importante l'expression précédente est l'indice d'écoulement  $n$ . En règle générale, le foisonnement est plus efficace quand la phase continue tend à se comporter comme un fluide newtonien, c'est-à-dire quand  $n$  tend vers 1, et quand l'indice de consistance est élevé. Un minimum de viscosité de la matière première est nécessaire pour que le foisonnement ait lieu (Djelveh et al., 1995). La vérification expérimentale de ces équations prédictives a montré qu'elles sont plutôt pessimistes dans le sens où le diamètre moyen des bulles réel est toujours plus petit pour une quantité donnée d'énergie fournie (Hanselmann et Windhab, 1999).

Dans les dispersions gaz-liquide, la grande différence de masse volumique entre les deux phases provoque l'ascension gravitationnelle des bulles. Il faut donc s'assurer que la bulle que l'on désire disperser dans le milieu continu reste dans la zone du champ de cisaillement. La vitesse d'ascension des bulles est négligeable si (Kraynik, 1988):

$$\frac{r_b \Delta \rho g}{\mu_c \dot{\gamma}} \ll 1, \text{ avec } \Delta \rho = \rho_c - \rho_d$$

Pour des bulles d'air de rayon  $r_b=50 \mu\text{m}$ , dans le mix ( $\mu_c=0,1 \text{ Pa.s}$ ) à  $100 \text{ s}^{-1}$ , le terme de gauche est de 0,05, donc cette condition est largement satisfaite.

### 3.2. LES PROTEINES ET LEURS PROPRIETES MOUSSANTES

La création de la mousse dépend initialement de l'énergie fournie (cisaillement) au système où sont mis en contact l'air et la phase continue et de la durée de son application. Donc la quantité et la taille des bulles formées ne dépend au début que de l'équipement (Stainsby, 1986; Walstra, 1989b). La création de surface étant énergétiquement défavorable, les substances tensioactives présentes dans le milieu stabiliseront l'interface en diminuant la tension interfaciale, tout comme dans les émulsions (Stainsby, 1986).

Quand l'air est introduit dans le mix, les bulles sont rapidement entourées par une membrane de protéines adsorbées, composée principalement de  $\beta$ -caséine,  $\alpha$ -lactalbumine et  $\beta$ -lactoglobuline (Stainsby, 1986; Madden, 1989; Goff, 1997a). La connaissance des propriétés moussantes des protéines du lait est donc nécessaire pour comprendre les phénomènes qui gouvernent l'interface air/eau.

Les solutions de protéines sont la matière première par excellence des mousses alimentaires. Celles-ci bénéficient d'une popularité croissante dans le marché et donc de l'intérêt des scientifiques, car aujourd'hui le foisonnement est un procédé toujours difficile à maîtriser. En effet la qualité et stabilité des mousses alimentaires dépendent de divers facteurs intrinsèques aux protéines et autres surfactants utilisés, ainsi que des conditions opératoires.

La dispersion d'air sous forme de bulles dans un milieu aqueux est possible grâce à la diffusion des protéines vers l'interface où elles s'adsorbent, puis se déploient, peuvent se dénaturer et interagissent entre elles pour former un film viscoélastique autour des bulles (Britten et Lavoie, 1992; Huang et al., 1997; Phillips et al., 1995). Leurs propriétés de surface permettent également la réduction de la tension interfaciale (Huang et al., 1997).

La stabilisation de l'interface suit les étapes montrées dans la Figure I-4 (Clark et al., 1989). Les protéines diffusent lentement vers les interfaces, mais une fois adsorbées elles subissent des réarrangements structuraux et exposent leurs parties hydrophobes à l'air. L'interaction avec les molécules voisines provoque la génération d'une couche cohésive viscoélastique à la surface, ce qui rend improbable la désorption des protéines et stabilise la mousse (Clark et al., 1989).

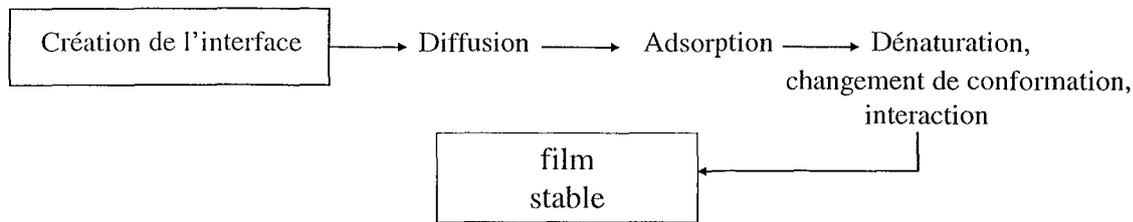


Figure I-4. Stabilisation des bulles par les protéines.

Généralement deux propriétés principales sont évaluées dans les mousses (Dickinson, 1989; Raymundo et al., 1998; Huang et al., 1997; Le Meste et al., 1990) :

1. La capacité de foisonnement, *i. e.* la capacité de la phase continue de retenir l'air et développer le volume de mousse, et des substances tensioactives d'adsorber et stabiliser l'interface.
2. La stabilité, *i. e.* la résistance à l'écoulement gravitationnel du liquide se trouvant entre les bulles (drainage), à la perte de volume et à la coalescence des bulles.

Il existe deux types de protéines du lait: les **caséines** et les **lactoglobulines (protéines du lactosérum)**. Les deux participent à la formation et stabilisation de mousses, mais de façon différente.

La  $\beta$ -caséine est une macromolécule flexible, hydrophobe et relativement petite ( $2,4 \times 10^4$  Daltons), d'où sa forte capacité de diffuser et de s'adsorber à l'interface. Parmi les protéines du lait, elle est la plus affine à l'interface eau/air. Cependant, elle donne une faible viscosité de surface et si elle se trouve seule elle forme des mousses faibles et instables (Dickinson, 1989; Clark et al., 1989).

Par contre, les solutions de protéines de lactosérum foisonnent mal, mais elles forment des mousses plus stables que les caséines (Stainsby, 1986; Huang et al., 1997; Guillerme et al., 1993; Britten et Lavoie, 1992; Le Meste et al., 1990; Phillips et al., 1990), en formant des films viscoélastiques (Clark et al., 1989).

Certains pré-traitements des protéines, comme les hautes pressions, l'hydrolyse ou la glycosylation améliorent la capacité de foisonnement et la stabilité (Pittia et al., 1996; Huang et al., 1997; Le Meste et al., 1990). Des facteurs comme le cisaillement, qui favorise le déploiement des protéines ou l'augmentation de la concentration de protéines jusqu'à une certaine limite améliorent les propriétés moussantes (Phillips et al., 1995; Britten et Lavoie, 1992). Au contraire, le refroidissement, défavorable aux interactions hydrophobes, ou la présence de lipides, qui déplacent les protéines de l'interface, sont des facteurs inhibiteurs du foisonnement (Phillips et al., 1995; Huidoboro et Tejada, 1992; Patel et Kilara, 1990).

Au cours du foisonnement du mix les bulles d'air sont initialement stabilisées par les protéines. Les globules gras, seuls ou coalescés, sont ensuite adsorbés et ne recouvrent que partiellement l'interface, comme dans la crème fouettée (whipped cream). Dans la crème glacée, les cristaux de glace et la phase aqueuse visqueuse contenant des stabilisants contribuent à la stabilité en prévenant le drainage (Anderson et al., 1987; Madden, 1989; Gonzalez-Mendez, 1993).

### 3.3. STABILITE DES MOUSSES

Deux mécanismes interviennent dans la formation d'une mousse stable (Windhab et Bolliger, 1995):

1) Stabilisation interfaciale (air/liquide), grâce à des molécules tensioactives (émulsifiants, protéines) ou des réseaux de globules gras agglomérés.

2) Stabilisation lamellaire (phase continue), entre bulles d'air la stabilisation se fait grâce à un réseau macromoléculaire (polysaccharides, protéines) ou des composants dispersés mais fixés dans la phase liquide (cristaux de glace).

D'autre part, des facteurs liés à l'histoire du mix, comme les conditions d'homogénéisation, le temps de maturation ou le cisaillement imposé pendant le foisonnement et la congélation, peuvent avoir une influence sur la stabilité de la structure aérée de la crème glacée (Russell et Gerrard, 1996).

Du point de vue thermodynamique, les mousses sont des systèmes instables et devraient éventuellement se rompre en phases individuelles pour diminuer l'énergie libre totale de surface (Heller et Kuntamukkula, 1987). Walstra (1989b) propose la séquence suivante de déstabilisation des mousses:

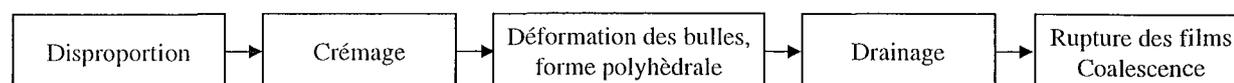


Figure I-5. Etapes de la déstabilisation de mousses protéiques.

1. Disproportion: Egalement appelée mûrissement d'Ostwald, la disproportion consiste en la croissance de grosses bulles aux dépens des plus petites. La forte pression de Laplace dans les petites bulles conduit à la migration de gaz vers les plus grandes, les petites bulles rétrécissent puis implosent. Ce phénomène est lent puisqu'il dépend de la diffusion de l'air dissout dans la phase aqueuse (Stainsby, 1986; Prins, 1987; Walstra, 1989a).

Ce mécanisme peut être inhibé en présence d'une phase continue visqueuse avec un seuil d'écoulement important, ou en immobilisant la surface de la bulle par une couche de particules solides compactées à l'interface, par exemple des globules gras partiellement solides (Walstra, 1989a).

2. Crémage: A cause de la grande différence de densité entre le gaz et la phase continue, l'ascension des bulles entraîne la formation d'une couche où elles se compactent les unes contre les autres (Walstra, 1989a). La vitesse d'ascension d'une bulle est donnée par l'équation de Stokes:

$$v = \frac{2g(\Delta\rho)r^2}{9\eta} \quad (\text{I-12})$$

Où  $\Delta\rho = \rho_c - \rho_d \approx \rho_c \approx 10^3 \text{ kg/m}^3$ . Il est possible de freiner le crémage si la phase continue a un seuil d'écoulement qui vérifie la condition

$$\tau_0 > 2rg(\Delta\rho)$$

La contrainte  $\tau_0$  est de 10 Pa pour les mousses (Walstra, 1989a; Prins, 1987). Pour des bulles de 100  $\mu\text{m}$ , 1 Pa devrait suffire.

3. Drainage: Le drainage, similaire au crémage, se réfère à l'écoulement gravitationnel du liquide interstitiel entre les bulles, et dépend essentiellement de viscosité de la phase continue donc de la présence de stabilisants (Stainsby, 1986). Dans la crème glacée, les cristaux de glace et la phase aqueuse visqueuse et concentrée assument un rôle de stabilisateur des bulles en évitant le drainage (Madden, 1989).

### 3.4. CARACTERISATION DES MOUSSES

Les propriétés des mousses étudiées expérimentalement peuvent se classer en trois catégories:

- (1) Capacité de foisonnement, liée à la formation de la mousse
- (2) Propriétés physiques: analyse de la structure (*i.e.* distribution de taille des bulles) et des propriétés mécaniques (*i.e.* rhéologie, voir section I-5 "Rhéologie")
- (3) Stabilité dans le temps.

### 3.4.1. Capacité de foisonnement

La simple mesure du taux de foisonnement, en général par mesure directe du volume de la mousse, ou avec l'aide d'une caméra, est une mesure de la capacité de foisonnement. Les mousses peuvent être fabriquées par diverses méthodes qui se veulent "standard": par battage avec des batteurs domestiques (Phillips et al., 1990), ou par agitation (Huang et al., 1997), ou par bullage. Ce dernier consiste à injecter de l'air par la base d'une colonne contenant la solution de phase continue (Le Meste et al., 1990; Guillaume et al., 1993).

### 3.4.2. Analyse physique

#### Analyse d'images:

Guillaume *et coll.* (1993) ont pu comparer par l'analyse d'images les textures de mousses de protéines et les tailles de bulles et proposèrent leur technique comme outil complémentaire.

#### Diffraction laser (appareil type Malvern):

Benabdeljalil (1996) a utilisé un liquide dispersant qui conservait la taille et la forme des bulles, une solution de pyrophosphate de sodium ( $H_4P_2O_7$ ) à 0,10% et d'octylphénol 13 fois éthoxylé à 0,05%. Dans cette solution la répulsion électrostatique entre les bulles empêchait la coalescence et l'adhésion de bulles aux parois. Cette technique est applicable à des mousses aqueuses stabilisées par des surfactants ioniques.

#### Aire interfaciale:

Par des mesures de réflexion de la lumière, l'aire interfaciale créée par les bulles d'air peut être estimée, et de celle-ci on peut déduire la taille moyenne des bulles et le taux de foisonnement (Benabdeljalil, 1996).

#### Techniques de microscopie (voir chapitre sur la congélation)

D'autres techniques plus sophistiquées comme l'imagerie par résonance magnétique (German et McCarthy, 1989; McCarthy et Kerr, 1998), se révèlent très prometteuses. En effet cette technique est non destructive et permet la détermination précise de la densité de la mousse et le suivi de ses changements avec le temps; de plus elle permet de quantifier la fraction de glace dans la crème glacée.

### 3.4.3. Stabilité au cours du temps

La stabilité ou drainage est étudiée de différentes manières :

- Mesure directe du volume de liquide drainé.
- Conductimétrie, qui donne une mesure du volume de liquide drainé (Pittia et al., 1996; Baniel et al., 1997) et peut être assistée par analyse vidéo, afin de suivre les changements structurels qui accompagnent la dégradation du système (Guillerme et al., 1993)
- Rhéologie (Carp et al., 1997).

Ces techniques ont permis de comparer les propriétés moussantes de diverses protéines (laitières, d'œuf, de sérum bovin, soja). Aussi, des modèles de dégradation des mousses ont été proposés, comportant deux étapes successives, drainage et coalescence (Britten et Lavoie, 1992; Carp et al., 1997).

## 4. CONGELATION

### 4.1. LE PROCÉDE DE CONGELATION

La congélation de la crème glacée s'effectue en deux étapes. La première est l'opération clé du procédé de fabrication de la crème glacée, et s'effectue dans un échangeur de chaleur à surface raclée (ECSR) où le produit est congelé jusqu'à une température entre  $-4^{\circ}\text{C}$  et  $-9^{\circ}\text{C}$ . La deuxième étape est le durcissement où le produit est refroidi davantage dans un tunnel avec courant d'air froid ou sur un congélateur à plaque jusqu'à environ  $-18^{\circ}\text{C}$  (Everington, 1990).

L'objectif principal du procédé de congélation est d'extraire la chaleur du mélange mix/air le plus rapidement possible et de le refroidir jusqu'à environ  $-5^{\circ}\text{C}$  afin d'obtenir des cristaux de petites tailles et en grand nombre. L'ECSR consiste en un cylindre à double enveloppe où circule un fluide frigorigène en ébullition à des températures inférieures à  $-30^{\circ}\text{C}$ , d'habitude de l'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ) ou un fréon. Un rotor muni de pales (2, 3 ou 4) assure la dispersion d'air et le raclage de la surface intérieure du cylindre où se forment les cristaux de glace (voir Figure I-6).

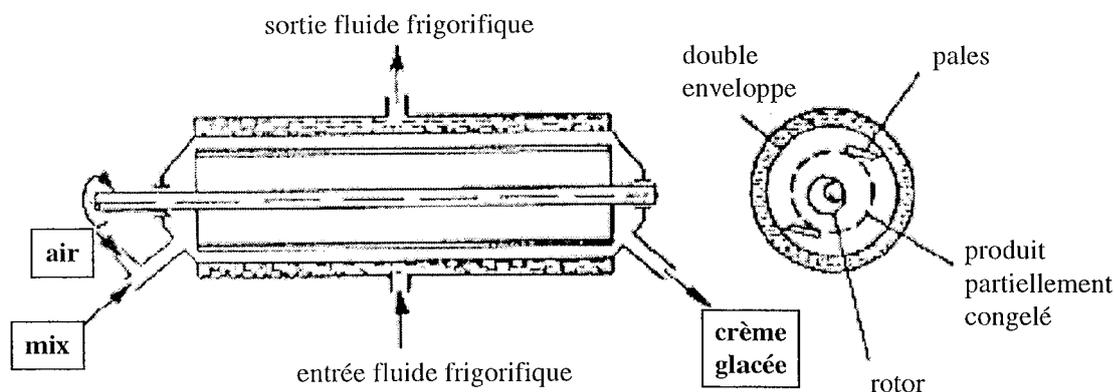


Figure I-6. Représentation schématique d'un échangeur de chaleur à surface raclée.

Dans la conduite annulaire, le liquide frigopporteur s'évapore au contact de la paroi externe du cylindre contenant le produit en lui soustrayant très rapidement une grande quantité de chaleur. Le mix entrant est ainsi congelé subitement. La violente descente de température au-dessous de son point de congélation provoque une nucléation massive et la formation de petits cristaux. La cristallisation de la glace ne dépend que du transfert thermique dans la solution aqueuse. La force motrice de nucléation est une différence de température de 20 à  $25^{\circ}\text{C}$  entre la température extérieure de paroi (température du fluide frigorigère) et la température de congélation commençante (température du produit à l'intérieur, au voisinage de la paroi) appelée surfusion.

Les types de nucléation sont:

- Nucléation primaire homogène: elle a lieu dans des solutions pures, pour de fortes surfusions (ou sursaturations s'il s'agit de la cristallisation conventionnelle).
- Nucléation primaire hétérogène: ce type de nucléation est le plus courant puisqu'il a lieu en présence d'impuretés et pour des surfusions plus modérées.

La vitesse de nucléation primaire s'exprime comme suit, en fonction de la vitesse maximale de nucléation  $r_{N_0}$ , une constante B qui dépend des caractéristiques physico-chimiques du système, et le rapport de surfusion S (Jansic et Grootsholten, 1983; Mullin, 1993):

$$r_N = r_{N_0} e^{-\frac{B}{\ln^2 S}} \quad (\text{I-13})$$

Nucléation secondaire: en présence de cristaux en solution, la nucléation peut encore se poursuivre par trois mécanismes.

- 1) apparente ou par attrition: quand des fragments sont arrachés à une particule et deviennent des centres de croissance
- 2) vraie: par interaction entre deux cristaux et la solution, un troisième cristal peut se créer
- 3) de contact: s'il se produit une collision avec une surface solide (paroi, agitateur).

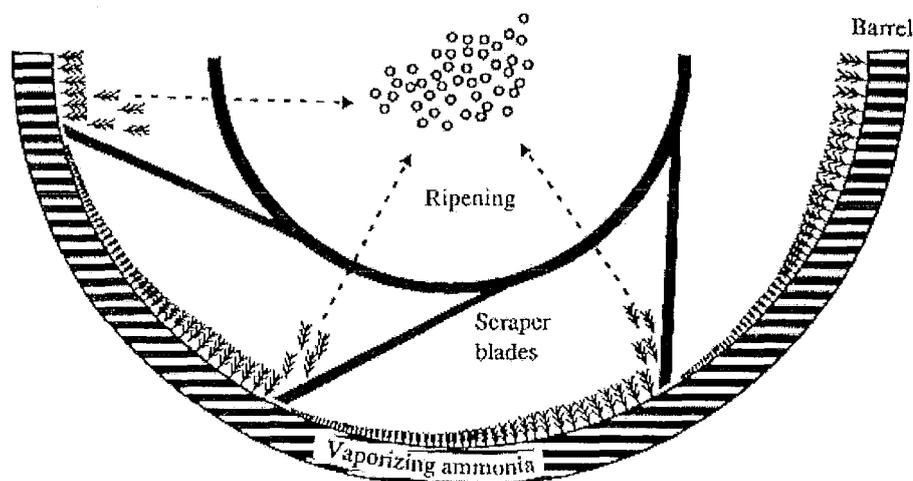


Figure I-7. Cristallisation et mélange des cristaux de glace dans un échangeur de chaleur à surface raclée.

Les cristaux de glace formés aux parois du foisonneur-congélateur sont mélangés dans le produit par le raclage très fréquent des parois de l'échangeur, le rotor central tournant à des vitesses entre 100 et 1000 tours/min. Le raclage évite d'accumuler le produit congelé à la paroi et maintient la vitesse de transfert de chaleur élevée (voir Figure I-7). Les cristaux formés à une

température de  $-20$  à  $-25^{\circ}\text{C}$  sont dispersés au centre du cylindre, où la température est significativement plus haute, et ils refroidissent le mix où ils "mûrissent" en blocs de  $30$  à  $50\ \mu\text{m}$  de taille (Hartel, 1996; Russell et Gerrard, 1996; Jaskulka et al., 1995). Au centre de l'échangeur, la température dite axiale change plus doucement. A l'entrée le mix à  $+4^{\circ}\text{C}$  est très rapidement refroidi (et partiellement congelé) jusqu'à  $-3^{\circ}\text{C}$ , puis, sur le reste de la longueur de l'échangeur, la température diminue de  $-3^{\circ}\text{C}$  à  $-5,5^{\circ}\text{C}$  à la sortie (Hartel, 1996).

La quantité de glace formée dépend de la température de sortie et du point de congélation du mix; à  $-5^{\circ}\text{C}$  près de  $50\%$  de l'eau est congelée. La congélation de l'eau commence au point de congélation initial du mix, à la différence de l'eau pure, la température descend de façon continue car la solution non congelée se concentre au fur et à mesure, et le point de congélation du système diminue progressivement lui aussi. Si le refroidissement continuait indéfiniment, toute l'eau ne serait jamais congelée, une partie resterait en état amorphe contenant les solutés très concentrés en état vitreux. A  $-18^{\circ}\text{C}$ , au moins  $75\%$  de l'eau est congelée (Hartel, 1996). L'efficacité du procédé de congélation et la qualité du produit congelé dépendent essentiellement de deux aspects: les propriétés du produit, et les caractéristiques et conditions opératoires de l'ECSR.

## **4.2. PROPRIETES PHYSIQUES DU PRODUIT**

### **4.2.1. Point de congélation**

Le point de congélation du mix est une propriété colligative, c'est-à-dire qui dépend de la concentration molaire des substances en solution, mais pas de leur nature (Smith et al., 1984; Jaskulka et al., 1995). Par rapport à l'eau, le point de congélation du mix diminue surtout par la présence des sucres dissous (saccharose et lactose) et de quelques solides de lait (sels et protéines de bas poids moléculaire) (Donhowe et al., 1991; Jaskulka et al., 1995). Les stabilisants sont en trop faible quantité pour modifier le point de congélation, mais un effet peut apparaître quand le mix est congelé et qu'ils sont concentrés dans la phase aqueuse (Miller-Livney et Hartel, 1997).

Le point de congélation du mix peut aller de  $-8^{\circ}\text{C}$  à  $-2^{\circ}\text{C}$  selon la formulation. La création de cristaux ne se fait qu'au moment de la congélation, donc dès que la crème glacée sort de l'échangeur, le nombre de cristaux ne varie plus, mais la quantité de glace augmente postérieurement pendant le stockage puisque la température est abaissée davantage. Si le nombre initial de cristaux formés est plus grand, la taille finale des cristaux sera plus petite, en dessous du seuil de détection par le consommateur. C'est pourquoi un point de congélation élevé est préféré: à une température donnée (inférieure au point de congélation du mix) une plus grande quantité de cristaux de glace se formera. Par conséquent le produit sera plus

résistant à la recristallisation pendant le stockage, et sa texture sera meilleure (Jaskulka et al., 1995; Hagiwara et Hartel, 1996). Cette hypothèse est cependant mise en cause par Trgo et al. (1999) qui ont constaté qu'un mix avec un faible point de congélation permettait d'atteindre des températures de congélation inférieures et de réduire les temps de durcissement. Cela conduirait à une crème glacée avec de plus petits cristaux et donc une meilleure texture.

#### 4.2.2. Conductivité thermique

La conductivité thermique dépend de la quantité d'eau libre présente dans le produit congelé, de la température et du taux de foisonnement (Bakshi et al., 1985). La présence de stabilisants diminue la quantité d'eau libre ce qui peut diminuer la conductivité thermique. Le mix a une conductivité thermique d'environ 0,4 W/m.K, inférieure à celle de l'eau ( $\lambda_{\text{eau}} = 0,57$  W/m.K à 4°C). La transformation de l'eau en glace augmente la conductivité de ce constituant pur jusqu'à 2,2 W/m.K, mais la conductivité thermique de la crème glacée est seulement de 0,3 W/m.K à cause de la présence d'air ( $\lambda_{\text{air}}=0,023$  W/m.K), qui a un effet dominant sur cette propriété (Bakshi et al., 1985; Kokubo et al., 1994). La conductivité thermique change tout au long de l'ECSR et aura une influence importante sur l'efficacité du transfert de chaleur du produit (Windhab et Bolliger, 1995).

#### 4.2.3. Température de transition vitreuse

Pour les systèmes alimentaires congelés, la température de transition vitreuse est définie comme la température où la solution non congelée se trouve à sa concentration maximale et constitue un corps vitreux de très haute viscosité (supérieure à  $10^{13}$  Pa.s.), elle est notée  $T'_g$ . Si le refroidissement se poursuit au delà de  $T'_g$ , la température descend au delà de  $T'_g$  mais l'eau en solution ne congèle plus (Hartel, 1996). Selon la formulation, la température de transition vitreuse est comprise entre -43 et -23°C. Comme pour le point de congélation, elle dépend principalement de la nature et la concentration des édulcorants. A haute masse molaire moyenne de la phase aqueuse et même concentration massique (par exemple quand l'édulcorant est du sirop de maïs 20 DE),  $T'_g$  est plus élevée (Hagiwara et Hartel, 1996). A titre d'illustration, la courbe d'équilibre liquide/solide d'une solution aqueuse est dessinée sur la Figure I-8.

La température de transition vitreuse du produit n'a pas d'importance pour la congélation initiale, mais elle peut être un facteur de stabilité durant le stockage. A l'état vitreux, quand la température est inférieure à  $T'_g$ , la crème glacée ne subit ni recristallisation ni réactions de détérioration grâce à la haute viscosité (Goff et al., 1993). La vitesse de recristallisation est liée à la différence entre la  $T'_g$  et la température de stockage  $T_s$ , si  $T_s - T'_g$  est grand, la vitesse de

recristallisation augmente, c'est pourquoi il est préférable de stocker la crème glacée à une température proche de  $T'_g$  (Sutton et Wilcox, 1997; Hagiwara et Hartel, 1996).

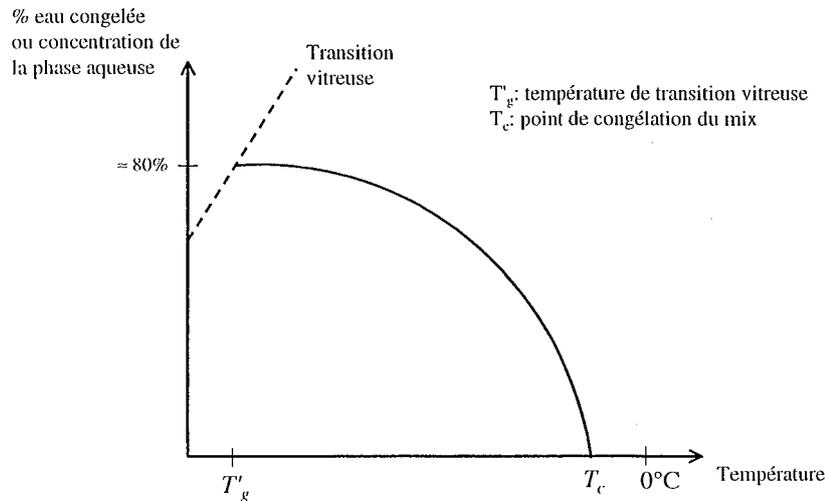


Figure I-8. Courbe d'équilibre typique d'une solution aqueuse.

### 4.3. EFFETS DES CONDITIONS DU PROCÉDE SUR LA QUALITÉ DU PRODUIT

#### *Géométrie de l'échangeur*

La congélation est plus rapide (et les cristaux formés sont plus petits) si:

- Le volume occupé par le rotor est plus grand: quand l'espace annulaire entre le rotor et la paroi du cylindre est plus petit, le transfert de chaleur est accéléré et le temps de séjour moyen diminue. Les cristaux de glace n'ont alors pas le temps de mûrir.
- Le nombre de pales augmente jusqu'à quatre. Au delà de 4 pales, le transfert de chaleur n'est plus amélioré (Baccar et Salah Abid, 1997).
- Les pales sont bien alignées et affûtées. Ceci évitera l'accumulation d'une couche épaisse de glace à la paroi de l'échangeur (Hartel, 1996).

#### *Température*

La température du liquide frigorigène détermine la température de sortie du produit, sa diminution accélère le transfert de chaleur et permet d'absorber l'énergie dissipée par le travail de l'agitateur. Il en résulte des cristaux plus petits et plus nombreux (Windhab et Bolliger, 1995; Hartel, 1996). En règle générale, à plus basse température de sortie, les cristaux seront plus petits et une plus grande quantité de glace sera formée (Hartel, 1996; Hagiwara et Hartel, 1996) mais parallèlement le produit devient très visqueux et peut poser des difficultés pour l'écoulement et l'emballage (Windhab et Bolliger, 1995).

*Ecoulement, débit et vitesse de rotation.*

La vitesse de rotation affecte le type de mélange, l'intensité du transfert de chaleur, les mécanismes de nucléation des cristaux de glace et l'apport de chaleur dû aux frottements. L'effet global de la vitesse de rotation sur la cristallisation est le résultat de la combinaison de ces effets individuels (Hartel, 1996).

L'augmentation de la vitesse d'agitation favorise l'obtention de cristaux plus petits et nombreux par nucléation secondaire, mais seulement jusqu'à un certain point où l'énergie mécanique dissipée en chaleur dans le produit devient trop importante et provoque la formation de plus gros cristaux. 40 à 50% de la chaleur soutirée par le système réfrigérant dans un ECSR dérive de la génération de chaleur par frottement dû à l'action mécanique (Hartel, 1996). L'énergie dissipée  $E_d$  est proportionnelle à la viscosité  $\eta$  et au nombre de cristaux formés  $n_c$  (Windhab et Bolliger, 1995):

$$E_d = \eta \cdot n_c^2 \quad (I-14)$$

En effet, Russell et al. (1999) prouvèrent expérimentalement que l'effet primaire de l'augmentation de la vitesse de rotation est le grandissement des cristaux par l'effet de l'énergie dissipée et la conséquente augmentation de température. Pour pouvoir augmenter la vitesse d'agitation tout en modérant la dissipation de chaleur, il est nécessaire de diminuer la température de refroidissement. Un faible cisaillement ( $< 400 \text{ s}^{-1}$ ) est également propice à la formation de gros cristaux (Windhab et Bolliger, 1995).

Quand la température extérieure du réfrigérant est constante, ce qui se traduit par une vitesse de refroidissement constante, ou quand la température de sortie constante, et si le temps moyen de séjour est diminué, la taille finale des cristaux est plus petite. Le processus dominant sur la taille des cristaux à la sortie de l'échangeur est la recristallisation et non pas la nucléation primaire. La variation du temps moyen de séjour a donc un effet déterminant sur la distribution de taille des cristaux (Russell et al., 1999).

#### **4.4. DURCISSEMENT ET STOCKAGE.**

A la sortie de l'ECSR, la crème glacée est emballée, durcie et stockée avant d'aboutir au consommateur. Les dernières modifications du produit sont le résultat de l'évolution des cristaux de glace. La quantité d'eau congelée augmente de 50% à la sortie du foisonneur-congélateur, à 75-80% après durcissement, et la taille des cristaux augmente jusqu'à un maximum d'environ 60  $\mu\text{m}$  sans qu'il y ait nouvelle nucléation à cette étape (Hagiwara et Hartel, 1996).

Etant donné qu'il n'y a plus de formation de nouveaux cristaux, le volume de la phase congelée n'augmente que par l'accroissement des cristaux formés dans l'ECSR (Hartel, 1996). Sachant que la taille finale des cristaux déterminera la texture finale, l'incident à éviter pendant le stockage est la croissance excessive des cristaux car une fois qu'ils sont formés, on ne peut plus cacher les gros cristaux, perceptibles au delà de 60  $\mu\text{m}$ , ce qui n'est pas apprécié par le consommateur (Keeney, 1982; Sutton et al., 1994).

#### 4.4.1. Recristallisation ou croissance

Toute variation de température pendant le stockage déclenche le processus de recristallisation, qu'il faut minimiser. La recristallisation est le processus thermodynamique de croissance de cristaux de glace aux dépens des petits, qui sont réduits en taille et en nombre. La force motrice de ce processus est la réduction d'énergie libre de surface, donc il est favorable (Sutton et al., 1994; Sutton et Wilcox, 1997). La vitesse de recristallisation est influencée par la température locale et les gradients de concentration des solutés, donc par l'histoire temps/température du produit, et ne peut être contrôlée que par de bonnes conditions de stockage, avec l'aide des stabilisants (Sutton et al., 1994).

La croissance des cristaux créés suit trois étapes:

- 1) transfert, qui dépend des conditions hydrodynamiques.
- 2) intégration au réseau cristallin, processus chimique
- 3) libération et dissipation de la chaleur de cristallisation

Les deux modalités de recristallisation sont la migration ou mûrissement d'Ostwald (*Ostwald ripening*) et l'accrétion en absence de cisaillement ou l'agrégation avec cisaillement (Russell et al., 1999). Le mûrissement d'Ostwald consiste en la croissance des gros cristaux aux dépens des plus petits. La loi de Gibbs-Thomson établit qu'il existe un rayon critique  $r_c$  au dessous duquel les particules sont instables et se redissolvent dans la solution. Ce rayon critique s'obtient par:

$$r_c = \frac{2\sigma V_m}{RT \ln S} \quad (\text{I-15}),$$

où  $\sigma$  est la tension de surface,  $V_m$  le volume molaire,  $R$  la constante des gaz,  $T$  la température absolue et  $S$  le rapport de surfusion.

#### 4.4.2. Effet des conditions de stockage

Temps : La taille des cristaux augmente pendant le durcissement et ensuite durant les sept premières semaines de stockage, à la suite desquelles la croissance n'est plus observée

(Donhowe et al., 1991). D'autres auteurs observèrent que la taille moyenne des cristaux n'augmente que dans les quatre premières semaines de stockage jusqu'à 65  $\mu\text{m}$ . La taille augmente pendant le stockage comme le temps à la puissance 1/3:  $\mu\text{m} = k_s t^{1/3}$ , jusqu'à une certaine limite où la croissance s'arrête (Hagiwara et Hartel, 1996).

Température : La vitesse de recristallisation augmente si la température de stockage augmente, le stockage à  $-20^\circ\text{C}$  inhibe quasi totalement la croissance des cristaux par effet combiné de la réduction de la mobilité des molécules d'eau et l'augmentation de la viscosité de la phase aqueuse (Miller-Livney et Hartel, 1997). Mais à  $-5^\circ\text{C}$  ils peuvent atteindre jusqu'à 220  $\mu\text{m}$  en moins d'une semaine. La relation entre le pourcentage d'eau non congelée (température de stockage plus haute) et la vitesse de recristallisation est linéaire (Hagiwara et Hartel, 1996).

Choc thermique : En dessous de  $0^\circ\text{C}$ , la glace peut encore subir des chocs thermiques provoquant l'apparition de fins cristaux de glace perceptibles en bouche (Friedrich, 1993). Le choc thermique est responsable de la texture granuleuse due aux gros cristaux de glace, mais il est inévitable même dans les congélateurs à cause des cycles de compression qui font subir au produit des cycles de congélation/décongélation (Keeney, 1982). La stabilité de la crème glacée dépend de la durée et de l'amplitude des fluctuations de température. La recristallisation est plus rapide s'il y a des fluctuations importantes, dans ce cas les cristaux fondent puis reforment des cristaux plus grands et le nombre de cristaux diminue (Hartel, 1996). La meilleure façon de minimiser les effets du choc thermique est de produire dès la congélation une distribution de taille uniforme de petits cristaux (Hagiwara et Hartel, 1996).

## 4.5. EFFETS DE LA FORMULATION SUR L'EQUILIBRE EAU / GLACE

### 4.5.1. Edulcorants

La quantité et le type d'édulcorant affectent le point de congélation, la vitesse de cristallisation et éventuellement la taille des cristaux (Budiaman et Fennema, 1987 a,b; Trgo et al., 1999). Le point de congélation, lié à la concentration molaire d'édulcorant, normalement entre  $-3,5$  et  $-8^\circ\text{C}$ , détermine la quantité d'eau qui congèlera à une certaine température, ce qui est déterminant pour le procédé de congélation : à point de congélation plus élevé, une plus grande quantité de cristaux sera formée sans nécessité de trop baisser la température, donc avec moins de consommation d'énergie.

Des édulcorants comme les sirops de maïs de faible DE (Dextrose Equivalent) à poids moléculaire élevé sont donc préférables, car en plus ils diminuent la vitesse de recristallisation. L'utilisation de sirops HFCS (*High Fructose Corn Syrup*) à DE élevé augmenterait la

concentration molaire d'édulcorant par rapport au cas précédent et l'effet dépresseur du point de congélation serait plus important. Dans ce cas, moins de glace serait formée durant la congélation, ce qui favoriserait la croissance des cristaux pendant le stockage, ce processus étant indésirable (Hagiwara et Hartel, 1996; Miller-Livney et Hartel, 1997).

Les édulcorants modifient aussi la température de transition vitreuse. De façon analogue, les sirops à bas DE diminuent peu  $T_g$  et donc l'écart entre la température de stockage et de transition vitreuse reste petit, ce qui inhibe la recristallisation (Hagiwara et Hartel, 1996).

#### 4.5.2. Stabilisants

Parmi les stabilisants couramment utilisés dans la formulation des crèmes glacées se trouvent : la gomme de caroube, la gomme guar, les alginates, les carraghénanes, la gomme xanthane, l'amidon, la gélatine, les dérivés de cellulose comme la CMC (carboximéthyl-cellulose) et la MCC (cellulose microcristalline) (Keeney, 1982; Moore et Shoemaker, 1981). Les formulations des crèmes glacées contiennent souvent un mélange de deux ou plusieurs hydrocolloïdes dont l'effet est synergique : caroube, guar, alginate ou carraghénanes (Friedrich, 1993). Ce sont des composés de grande masse molaire dont le squelette moléculaire est sous forme de longues chaînes polysaccharidiques (à l'exception de la gélatine qui est une protéine) linéaires ou ramifiées capables d'interagir entre elles à haute concentration. Chacun a ses avantages et particularités spécifiques, telles que la rhéologie, la solubilité, la sensibilité au pH, la capacité gélifiante etc.

Les stabilisants sont utilisés pour améliorer la texture de la crème glacée (Hervé et Tournel, 1997) en contrôlant la taille des cristaux par inhibition leur croissance (Moore et Shoemaker, 1981; Goff et al., 1993; Hartel, 1996). Ce rôle, connu depuis longtemps, a été mis en évidence par des analyses structurales et par évaluation sensorielle (Moore et Shoemaker, 1981), mais les mécanismes ne sont pas encore connus avec certitude. Aux stabilisants sont attribuées également les capacités de retarder la décongélation, c'est-à-dire d'apporter une résistance au choc thermique (Moore et Shoemaker, 1981; Miller-Livney et Hartel, 1997; Friedrich, 1993), de participer à la libération d'arômes (Hervé et Tournel, 1997) et de favoriser l'incorporation d'air, ce qui a aussi de très importantes conséquences sur la texture finale (Goff et al., 1993).

Buyong et Fennema (1988) ont montré que les stabilisants n'interviennent pas ou très peu dans l'équilibre eau/glace lors de la congélation et qu'ils sont inefficaces pour ralentir la vitesse de cristallisation. En effet, les stabilisants sont ajoutés en trop faible quantité (moins de 0,5%) pour pouvoir modifier le point de congélation ou la température de transition vitreuse (Hartel, 1996; Goff et al., 1993).

Certains auteurs affirment simplement que du fait de leur large contribution à la viscosité, les hydrocolloïdes limitent la mobilité de l'eau et empêchent la formation de gros cristaux de glace (Hervé et Toursel, 1997; Keeney, 1982). La présence de stabilisant a donc plus d'intérêt durant le stockage que pendant la congélation.

D'autres explications se basent sur la modification par les stabilisants de la diffusivité de l'eau pour migrer à la surface des cristaux de glace, et de la cinétique de croissance de cristaux, (Miller-Livney et Hartel, 1997; Goff et al., 1993; Sahagian et Goff, 1995 ; Sutton et Wilcox, 1997).

La structure moléculaire des stabilisants joue également un rôle important. La création d'une structure gélifiée, donc plus élastique, pourrait inhiber la croissance des cristaux de glace, par piégeage dans la structure de « gel » (Miller-Livney et Hartel, 1997). L'effet des stabilisants peut aussi être lié à leur capacité de modifier la morphologie des cristaux de glace pour les rendre plus « doux » ou aux modifications des caractéristiques de l'écoulement et le masquage des irrégularités structurelles pour produire une sensation en bouche plus moelleuse (Miller-Livney et Hartel, 1997).

Le contrôle de la taille des cristaux ne devrait pas être attribué aux seuls stabilisants, car les relations entre structure et formulation dépendent un ensemble d'interactions et interdépendances entre les ingrédients et les conditions de fabrication. Un exemple en est l'effet des stabilisants qui varie avec l'édulcorant et la température de stockage (Tableau I-3). Une réduction significative de la vitesse de recristallisation a été obtenue pour les combinaisons suivantes:

Tableau I-3. Combinaisons édulcorant/stabilisant inhibitrices de la recristallisation

Température de stockage	Edulcorant	Stabilisant
-9,5°C <sup>(1)</sup>	saccharose	caroube
-9,5°C <sup>(1)</sup>	saccharose	carraghénane
inférieure à -5°C <sup>(2)</sup>	saccharose	guar
-5,2°C <sup>(1)</sup>	20 DE CSS	caroube
-15°C <sup>(1)</sup>	saccharose ou HFCS	xanthane ou gélatine

(1) Miller-Livney et Hartel, 1997. (2) Budiawan et Fennema, 1987a

Même si les capacités des stabilisants d'inhiber la croissance des cristaux de glace trouvent des explications spéculatives, ces additifs ne sont pas moins nécessaires, même essentiels, pour la texture de la crème glacée car ils sont responsables du caractère moelleux.

#### 4.6. OBSERVATION DE LA STRUCTURE, TECHNIQUES DE MICROSCOPIE

L'observation directe, par des techniques de microscopie spécifiques, est le moyen le plus utilisé et répandu pour l'analyse de la structure des glaces. Dans la littérature sont répertoriées les techniques suivantes:

Macrophotographie: cette technique bon marché, simple, rapide et directe a l'inconvénient de ne permettre l'observation qu'à une profondeur limitée de l'échantillon, et pose des difficultés pour le stabiliser.

Microscope optique: avec l'aide d'un circuit de refroidissement, certains appareils peuvent atteindre jusqu'à  $-20^{\circ}\text{C}$ . Si les variations de température sont programmables, ce système peut être utilisé pour observer la croissance de cristaux de glace, et les changements de la structure avec la température (Donhowe et al., 1991). Mais la résolution relativement faible ( $< 0,3 \mu\text{m}$ ) et l'interférences de couches supérieures d'échantillon sur le plan focal observé limitent ses capacités. De meilleurs résultats peuvent être obtenus par des techniques de microscopie confocale et de contraste.

Cryo-microscopie: à présent, la méthode expérimentale plus classique pour l'observation de la microstructure de la crème glacée, bien que laborieuse, est la cryo-microscopie. Celle-ci utilise des méthodes de fixation de l'échantillon à très basse température (77 K) et une préparation spécifique. L'observation se fait avec des microscopes puissants, à balayage ou à transmission électroniques (Wilson, 1991; Caldwell et al., 1992a).

Il existe quatre techniques de cryo-fixation:

1. cryo-fracture: l'échantillon fixé par congélation est fracturé pour libérer une surface "fraîche", la glace est sublimée (*etching*), et la surface est recouverte d'une fine couche d'or ou platine (ombrage) avant d'être observée.
2. cryo-fracture + réplique: dans ce cas, la surface est "copiée" sur une fine plaque de platine et carbone.
3. cryo-substitution: la glace sublimée est remplacée par un solvant polaire, puis la surface est recouverte de résine polymérisée, puis colorée.
4. lyophilisation: la glace est sublimée sous vide, et l'échantillon traité comme à la cryo-substitution.

Les préparations obtenues par cryo-substitution et lyophilisation peuvent être observées directement sous microscope optique ou à balayage électronique. Pour son observation au microscope à transmission électronique, un ombrage subséquent est nécessaire (Wilson, 1989).

La cryo-fracture (Figure I-9) pour observation sous microscope à balayage électronique à basse température (LTSEM, en anglais) a prouvé donner de bons résultats (Caldwell et al., 1992a,b).

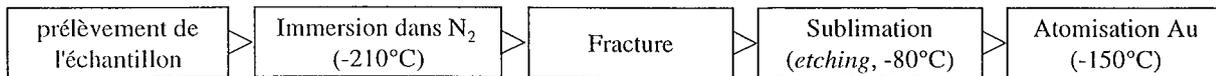


Figure I-9. Préparation d'échantillon pour microscopie à balayage électronique à basse température.

Un autre moyen, complémentaire, d'étudier la structure et plus particulièrement la manière dont réagissent les milieux dispersés et structurés à des contraintes (ou déformations) externes, est la rhéologie. Celle-ci est présentée dans la partie suivante, ainsi qu'une vue d'ensemble de la littérature traitant des propriétés rhéologiques des milieux complexes, tels que les mousses ou les crèmes glacées.

## 5. RHÉOLOGIE

### 5.1. NOTIONS DE RHÉOLOGIE.

#### 5.1.1. Définitions.

La rhéologie est la science qui étudie l'écoulement (comportement visqueux d'un matériau), la déformation (comportement élastique) de la matière et les contraintes qui en résultent. La rhéologie établit les relations entre les forces qui s'exercent sur un matériau et la manière dont celui-ci se déforme sous leur effet. A titre d'illustration, prenons l'exemple d'une déformation de cisaillement simple apparaissant dans un matériau entre deux plans parallèles séparés d'une distance  $dy$ , le premier étant immobile et le second se déplaçant.

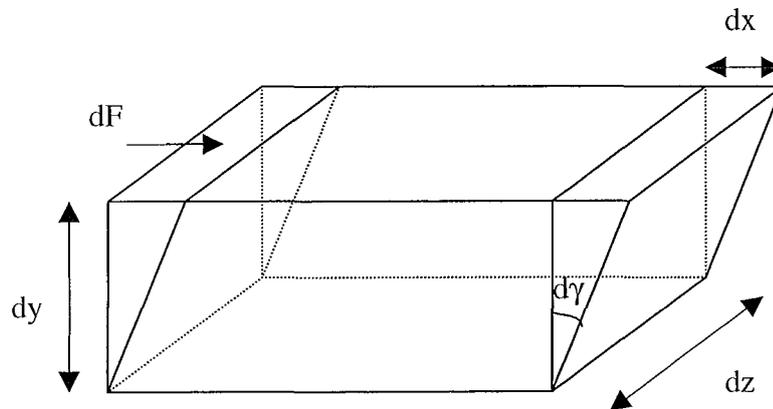


Figure I-10. Déformation d'un matériau soumis à un cisaillement simple.

Une force  $dF$ , appliquée suivant la direction  $x$  sur le plan supérieur, est à l'origine de ce déplacement. On définit la *contrainte*  $\tau$  qui s'exerce sur le plan de surface  $dS=dx.dz$  par le rapport :

$$\tau = \frac{dF}{dS} \quad (\text{I-16})$$

Si le matériau est déformable et qu'il adhère aux plaques, il subit un déplacement  $dx$  le long de la plaque supérieure. On définit alors la *déformation*  $\gamma$  par :

$$\gamma = \frac{dx}{dy} \quad (\text{I-17})$$

Ce déplacement  $dx$  ayant lieu pendant l'intervalle de temps  $dt$ , on définit la *vitesse de déformation ou de cisaillement*  $\dot{\gamma}$  par :

$$\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt} \quad (\text{I-18})$$

A la déformation s'oppose la résistance du matériau à l'écoulement, qui dépend de sa *viscosité*  $\eta$  :

$$\tau = \eta \dot{\gamma} \quad (\text{I-19})$$

### 5.1.2. Comportements rhéologiques.

On peut classer les fluides selon leur réponse à une sollicitation mécanique:

- Le solide élastique est caractérisé par sa capacité à reprendre sa forme initiale après avoir subi une déformation. Un tel fluide emmagasine l'énergie de déformation.
- Le fluide visqueux ne reprend pas sa forme après avoir subi une déformation. Un tel fluide dissipe l'énergie de déformation.
- Les fluides dont le comportement est la combinaison des deux précédents sont qualifiés de viscoélastiques.

Le comportement des matériaux peuvent se classer selon trois catégories principales :

1. Comportement hookéen: c' est le comportement mécanique d'un solide idéal. Il s'agit d'un solide élastique pour lequel, après établissement d'un équilibre statique, la contrainte est proportionnelle à la déformation mesurée :

$$\tau = G \gamma \quad (\text{loi de Hooke, I-20})$$

Le coefficient G est appelé module d'élasticité du matériau.

2. Comportement newtonien: c'est le comportement mécanique d'un fluide visqueux idéal. Un fluide est dit newtonien si sa viscosité  $\eta$  est constante et indépendante de la vitesse de cisaillement  $\dot{\gamma}$ . La contrainte obéissant à la loi suivante :

$$\tau = \eta \dot{\gamma}, \quad \text{avec } \eta = \text{constante} \quad (\text{loi de Newton, I-21})$$

3. Comportement non newtonien: dans ce cas la viscosité dépend de la vitesse de cisaillement. La relation précédente est alors généralisée:

$$\tau = \eta(\dot{\gamma}) \dot{\gamma} \quad (\text{I-22})$$

Il existe plusieurs modèles empiriques pour décrire la variation de la viscosité avec la vitesse de cisaillement, dans un certain domaine de cisaillement. Parmi ces modèles, le plus répandu est sans doute celui d'Ostwald plus communément appelé *loi de puissance* (éq. I-23):

$$\tau = \eta \dot{\gamma} \quad \text{avec} \quad \eta = k |\dot{\gamma}|^{n-1}$$

$$\Rightarrow \tau = k|\dot{\gamma}|^n \quad (\text{I-23})$$

Dans cette expression  $k$  est appelé **indice de consistance** du fluide et  $n$  **l'indice d'écoulement**. Les comportements sont différents suivant les valeurs que prend  $n$  :

$n < 1$  : la viscosité décroît quand la vitesse de cisaillement augmente. Ce type de fluide est dit rhéofluidifiant ou pseudoplastique. C'est souvent le cas des solutions de polymère, les émulsions et les suspensions.

$n = 1$  : c'est le cas d'un fluide newtonien.

$n > 1$  : la viscosité croît rapidement quand la vitesse de cisaillement augmente. Le fluide est dit rhéoépaississant ou dilatant. C'est souvent le cas des suspensions à forte teneur en particules solides, sur une plage restreinte de vitesse de cisaillement.

Effet du temps: A une vitesse de cisaillement donnée, il peut arriver que la viscosité évolue avec le temps jusqu'à atteindre une valeur d'équilibre après un long temps de mise en régime. Si la viscosité diminue avec le temps, le fluide est dit *thixotrope*. A l'inverse, si la viscosité augmente avec le temps, le fluide est dit *antithixotrope*.

Fluides réels: Généralement, les fluides réels sont viscoélastiques. Si l'on applique une déformation donnée à un fluide viscoélastique, la contrainte se dissipe progressivement dans le temps. Inversement, à une contrainte donnée, le fluide viscoélastique subit une déformation qu'il récupérera en un certain temps si on stoppe la contrainte.

### 5.1.3. Principaux tests rhéologiques.

#### Test en régime permanent (mode statique).

Le type de déformation le plus simple est celui du mouvement laminaire de cisaillement de la Figure I-10. La déformation du matériau s'effectue par déplacement relatif des différentes couches du fluide les unes sur les autres, sans transfert de matière d'une couche à l'autre. C'est un mouvement ordonné et stratifié.

Lorsque la géométrie des outils de caractérisation est simple (plan-plan, cône-plan, géométries Couette), il est possible d'établir à partir des données instrumentales (vitesse de rotation et couple), des expressions simples de la contrainte, de la vitesse de déformation et de la viscosité du matériau (Barnes, 1989).

#### Test en régime oscillatoire (mode dynamique).

En régime oscillatoire, on impose une déformation sinusoïdale variant au cours du temps avec la fréquence  $\omega$  de la forme :

$$\gamma(t) = \gamma_0 \cdot e^{i\omega t} \quad (\text{I-24})$$

La contrainte accompagnant cette déformation présente en général un déphasage  $\delta$  par rapport à  $\gamma(t)$  et s'écrit:

$$\tau(t) = \tau_0 \cdot e^{(i\omega t + \delta)} \quad (\text{I-25})$$

La contrainte et la déformation ont une relation de la forme :

$$\tau = G^* \gamma \quad (\text{I-26})$$

$$\text{ou } \tau = \eta^* \dot{\gamma} \quad (\text{I-27})$$

où  $G^*$  est une fonction de transfert,  $G^* = G' + iG''$ .  $G'$  est le **module élastique**,  $G''$  est le **module visqueux** et  $\eta^*$  est la viscosité complexe du matériau.

De plus, avec l'égalité  $\dot{\gamma}(t) = i\omega\gamma(t)$  on voit qu'il existe une relation simple entre  $G^*$  et  $\eta^*$  :

$$G^* = i\omega\eta^* \quad (\text{I-28})$$

On définit comme précédemment deux comportements limites. Pour le **solide hookéen** (Figure I-11) nous avons:

$$\tau(t) = G\gamma(t) = G\gamma_0 e^{i\omega t} = \tau_0 e^{i\omega t} = \tau_0 e^{(i\omega t + \delta)}, \text{ d'où: } \delta=0$$

Les signaux d'entrée et de sortie sont en phase. La fonction de transfert est un nombre réel, constant :

$$G^* = \frac{\tau(t)}{\gamma(t)} = G = G' \quad (\text{I-29})$$

Pour le **fluide newtonien** nous avons (Figure I-12):

$$\tau(t) = \eta\dot{\gamma}(t) = \eta i\omega\gamma_0 e^{i\omega t} = \tau_0 e^{i(\omega t + \pi/2)} = \tau_0 e^{(i\omega t + \delta)}, \text{ avec } i=\pi/2, \text{ d'où: } \delta=\pi/2$$

Les signaux d'entrée et de sortie sont en quadrature de phase. La fonction de transfert est un nombre imaginaire pur :

$$G^* = \frac{\tau(t)}{\gamma(t)} = iG'' = i\omega\eta \quad (\text{I-30})$$

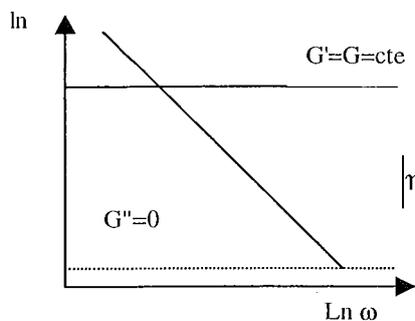


Figure I-11. Comportement rhéologique hookéen.

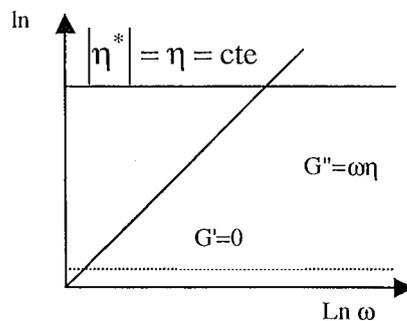


Figure I-12. Comportement rhéologique newtonien.

Pour les matériaux réels, le déphasage sera compris dans l'intervalle  $[0 ; \pi/2]$ . Un déphasage faible indique un matériau plutôt structuré s'approchant du "solide idéal" et un déphasage fort indique un matériau très peu structuré s'approchant du "fluide idéal".

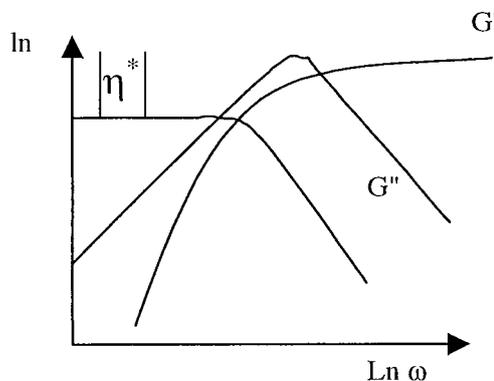


Figure I-13. Comportement rhéologique viscoélastique typique.

#### 5.1.4. Domaine de linéarité en mode oscillatoire.

Pour le test en régime oscillatoire, avant d'effectuer le balayage en fréquence, il est nécessaire de rechercher le domaine de linéarité des matériaux pour lequel il y a proportionnalité entre  $\tau$  et  $\gamma$  ( $G^*$ ,  $G'$ ,  $G''$  constants). On réalise alors un balayage en déformation à fréquence constante.

On choisit alors une déformation inférieure à la déformation limite dans le domaine de linéarité (Figure I-14) dès lors que l'on effectue un test en mode oscillatoire.

Notre travail traitera de l'étude rhéologique de milieux complexes alimentaires et leur évolution au cours des procédés de transformation, à savoir, la crème glacée lorsque elle est foisonnée et congelée. Le mix est une émulsion qui par foisonnement est susceptible de former une mousse. Celle-ci par congélation devient une crème glacée. La rhéologie de ces différents produits est foncièrement différente et elle a été objet de nombreuses publications, dont nous présentons une vue d'ensemble dans la partie suivante.

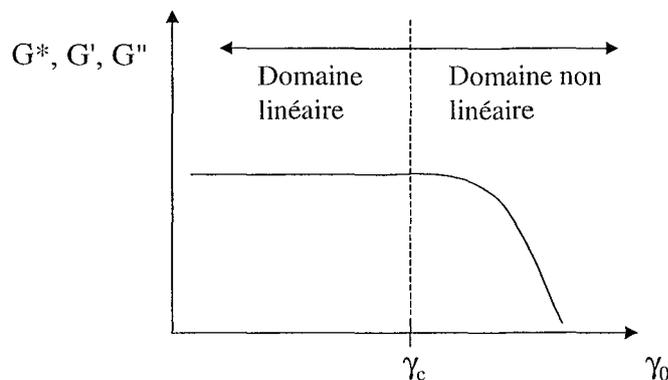


Figure I-14. Domaine de linéarité en mode oscillatoire.

## 5.2. PROPRIETES RHEOLOGIQUES DU MIX

La rhéologie du mix peut varier en fonction de la formulation, des conditions de process (pasteurisation, homogénéisation et maturation) et de la température (Marshall et Arbuckle, 1996). Au développement de la viscosité contribuent principalement les stabilisants et de façon plus modérée la matière grasse et les solides de lait (Goff et al., 1994). La viscosité du mix est un paramètre important car elle est associée à la vitesse de congélation (efficacité du transfert de chaleur) et au contrôle de la croissance des cristaux de glace (Smith et al. 1984).

**Le mix est une émulsion rhéofluidifiante** et thixotrope (Goff et al., 1994), qui peut être caractérisée par la loi de puissance (eq. I-23) où l'indice de consistance  $k$  peut varier entre 1 et 6,5 Pa.s.<sup>n</sup> et l'indice d'écoulement  $n$  entre 0,5 et 0,8, à 3°C (Smith et al. 1984; Chavez, 1998).

Il a également été reporté que le mix peut être caractérisé par le modèle de Herschel-Bulkley (eq. I-31), car il s'agit d'un **fluide à seuil** (Goff et al., 1995):

$$\tau = \tau_0 + k\dot{\gamma}^n \quad (\text{I-31})$$

où  $\tau$  est la contrainte de cisaillement et  $\tau_0$  la contrainte seuil.

Le modèle de Kelvin Voigt généralisé, qui est proposé pour décrire le comportement de la crème glacée peut aussi s'appliquer au mix (Sherman, 1966). Swartzel et al. (1980) proposent celui de Burgers à 4 éléments. Sherman (1966) et Swartzel et al. (1980) précisent bien entendu que le mix comme la crème glacée décongelée ont des structures plus fragiles que celle de la crème glacée

### 5.2.1. Effets de la formulation

Les édulcorants peuvent avoir une influence sur la viscosité du mix, par exemple les sirops de maïs donnent plus de viscosité par rapport au saccharose, par effet simultané des grandes molécules (oligosaccharides) et des monosaccharides tels que le fructose ou le glucose, qui ont des effets structurants. Par contre la substitution des solides de lait par des protéines de lactosérum n'a pas d'effet significatif sur la viscosité (Smith et al., 1984).

Les édulcorants et les sels augmentent la viscosité du mix (Donhowe et al., 1991), mais en comparaison, l'effet des stabilisants est beaucoup plus remarquable (Hagiwara et Hartel, 1996; Miller-Livney et Hartel, 1997). La viscosité apparente du mix stabilisé, de l'ordre de  $10^{-1}$  Pa.s., peut être dix fois supérieure à celle du mix non stabilisé. Néanmoins la viscosité varie selon la combinaison stabilisant/édulcorant. (Miller-Livney et Hartel, 1997).

Les stabilisants contribuent à la viscosité et à l'élasticité, de ce fait dans un test dynamique  $G'$  et  $G''$  sont plus grands, or le côté élastique est plus favorisé que le côté visqueux ce qui donne de petites valeurs du rapport  $\tan \delta$ . L'augmentation de la concentration de stabilisant modifie les spectres mécaniques du mix: à des concentrations plus élevées la fréquence critique (pour laquelle  $G' = G''$ ) est diminuée, en d'autres mots, l'élasticité devient prédominante sur le côté visqueux sur une gamme de fréquences plus ample (Goff et al., 1995).

## 5.3. RHEOLOGIE DES MOUSSES

L'air confère à la crème glacée le caractère moelleux et la texture légère qui plaît tant aux consommateurs. Cette "spongiosité" ressentie est une conséquence de la réponse mécanique et thermique du produit dans la bouche.

Mousses sèches et humides ont les mêmes comportements mécaniques, bien que certaines caractéristiques soient beaucoup plus remarquables quand la fraction volumique est élevée. Les facteurs qui affectent la rhéologie des mousses sont énumérés par Heller et Kuntamukkula (1987):

- le rapport taille des bulles / dimension de la conduite de l'écoulement
- la distribution spatiale de la taille des bulles
- les interactions phase continue - parois (adsorption, glissement)
- La géométrie et le débit de l'écoulement.
- La fraction volumique de gaz ( $\phi_g$ ).
- Les propriétés des phases (masse volumique, viscosité, composition).
- La pression absolue (car les compressibilités des deux phases sont différentes).

- La nature et la concentration des surfactants.
- Les propriétés rhéologiques des interfaces.
- Les variations de structure au cours du temps (instabilités).

**Le comportement rhéologique typique des mousses** est associé aux caractéristiques suivantes:

- Elles ont un seuil d'écoulement.
- Quand il y a écoulement il y a "glissement aux parois", et l'écoulement est de type piston.
- Si elles sont considérées comme un milieu continu et homogène, elles se comportent comme un fluide non newtonien rhéofluidifiant.
- Leur caractère instable peut faire évoluer leur comportement au cours du temps.
- A faible déformation elles ont un caractère **élastique** notoire.

Une mousse peut être considérée comme un corps viscoélastique. La courbe de relaxation peut correspondre au modèle simple de Maxwell et la courbe de fluage peut être décrite par un modèle combiné de quatre éléments, de Burgers (Figure I-15, Fujikoa et Matsumoto, 1995).

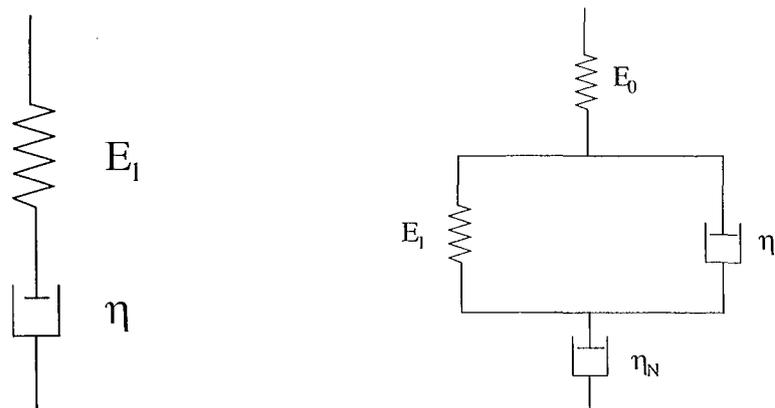


Figure I-15. Modèles rhéologiques de Maxwell simple (à gauche) et de Burgers à quatre éléments (à droite).

L'existence d'un seuil d'écoulement fini signifie que l'écoulement macroscopique ne peut surgir que quand la contrainte appliquée dépasse ce seuil. Le modèle de Bingham est un descripteur simple de ce comportement rhéologique (Okuzono et al. 1993).

$$\tau_{xy}(\dot{\gamma}) = \tau_0 + \eta_p \dot{\gamma} \quad (\text{I-32})$$

Dans cette équation,  $\eta_p$  est une constante positive. D'autres relations sont suggérées pour décrire l'écoulement des mousses: (Reinelt et Kraynik, 1990):

$$\tau_{xy}(\dot{\gamma}) \propto \dot{\gamma}^\alpha, \text{ avec } \alpha=2/3 \text{ pour la région de faible } \dot{\gamma}.$$

Quelque soit la densité du produit (foisonnement), le comportement rhéologique correspond à un fluide pseudo-plastique (Djelveh et al., 1994), alors un modèle rhéologique du comportement des mousses plus proche de la réalité serait celui de Herschel-Bulkley, qui s'écrit pour la viscosité apparente:

$$\eta_{app} = \frac{\tau_0}{\dot{\gamma}} + k\dot{\gamma}^{n-1}, \text{ avec } n < 1 \quad (\text{I-33})$$

Néanmoins, ces modèles ne montrent pas l'effet sur la rhéologie de certaines caractéristiques et variables propres aux mousses, telles que la fraction volumique de gaz, la tension interfaciale, ou les propriétés des deux phases (densité, viscosité, etc.)

Ce n'est que dans les années 80 que s'élaborent les premiers **modèles théoriques** de la rhéologie des mousses et émulsions concentrées, deux systèmes considérés analogues. Dans un premier temps, l'approche ne resta cependant limitée qu'à un système bi-dimensionnel, avec des fractions volumiques de gaz  $\phi$  proches de l'unité (Princen, 1983; Khan et Armstrong, 1989). Leur capacité de prédiction fut ensuite évaluée, ce qui montra leur utilité qualitative, mais aussi les limitations des modèles. Comme les plages de tension de surface  $\sigma$ , viscosité de la phase continue  $\mu_c$  et  $\phi$  qui nous intéressent ne sont pas nécessairement abordées, nous n'entrerons pas dans les détails des modèles, néanmoins nous retiendrons les conclusions plus importantes.

Plusieurs caractéristiques communes à toutes les mousses quelque soit leur nature ou application sont acceptées, telles que l'existence d'une contrainte seuil  $\tau_0$ , une viscosité macroscopique non newtonienne, glissement aux parois, le caractère élastique, etc. Il en résulte une rhéologie peu triviale, mais de mieux en mieux cernée par les diverses relations contrainte-déformation proposées, exprimant la viscosité des mousses  $\eta_m$  :

$$\eta_m = \frac{Ca^{2/3}}{\dot{\gamma}} \text{ où } Ca \text{ est le nombre de capillarité: } Ca = \frac{\mu_c \dot{\gamma} d_b}{2\sigma} \text{ (Reinelt et Kraynik, 1989).}$$

$$\eta_m = \mu_c \phi^{-1/2} \text{ (Pithia et Edwards, 1994).}$$

$$\eta_m = \frac{4\sigma\phi}{5(1-\phi)} \text{ déduit de Stamenovic et Wilson (1984).}$$

$$\eta_m = \frac{\tau_0}{\dot{\gamma}} - C\mu_c \text{ où } C \text{ est une constante liée à la dissipation visqueuse des films liquides (Khan et Armstrong, 1986).}$$

$$\eta_m = \frac{\pi d_b \phi}{\dot{\gamma} H_0^2} \text{ où } H_0 \text{ est la distance moyenne entre les bulles (Peters, 1992).}$$

$$\eta_m = \mu_c \left( 1 + \phi \frac{5\lambda + 2}{2\lambda + 2} \right) \text{ avec } \lambda = \mu_c / \mu_d \text{ (Taylor, cité dans Kraynik, 1988).}$$

$$\eta_m = \mu_c (1 - \phi^{1/3})^{-1} \text{ si } \phi \approx 0,74 \text{ (Hatschek, cité dans Kraynik, 1988).}$$

$$\eta_m = \mu_c (1 + 4,5\phi) \text{ si } \phi < 0,74 \text{ (Hatschek, cité dans Kraynik, 1988).}$$

Bien entendu, ces relations sont contraintes à des systèmes idéaux, géométriquement simplifiés, souvent monodisperses, stables, bidimensionnels, soumis à faibles déformations, etc. Mais un point commun essentiel est à remarquer, la viscosité dépend toujours de la fraction volumique de gaz, et souvent de la viscosité des deux phases et de la tension interfaciale.

La vérification des modèles théoriques par l'expérimentation a apporté des relations plus proches de la réalité, toujours restreintes aux cas particuliers étudiés, mais qui prouvent l'utilité des modèles comme estimateurs, et la complexité de prédire la réponse des mousses à la déformation. Ainsi Princen et Kiss (1989) perfectionnèrent leur modèle pour des émulsions huile-dans-l'eau concentrées -dont le comportement est supposé similaire à celui des mousses- pour évaluer la viscosité de la mousse en fonction du cisaillement appliqué :

$$\mu_m = \frac{\tau_0}{\dot{\gamma}} + 32(\phi - 0,73)\mu_c Ca^{-1/2}$$

$$\text{avec } \tau_0 = \frac{\sigma \phi^{1/3} Y(\phi)}{R_{3,2}}$$

$$\text{où } Y(\phi) = -0,08 - 0,114 \log(1 - \phi) \text{ et } Ca = \frac{\mu_c R_{3,2} \dot{\gamma}}{\sigma}, \text{ valable pour } \phi > 0,73.$$

Or, la crème glacée n'est pas une mousse comme les autres. Elle se démarque des modèles théoriques présentés précédemment pour une raison simple,  $\phi$  dépasse rarement 0,55 (120% de foisonnement), ce qui veut dire que la distance entre les bulles est non négligeable, et peut être de l'ordre de grandeur du diamètre des bulles. D'autre part le modèle classique de stabilisation des bulles par l'action de surfactants à l'interface n'est pas tout à fait représentatif; dans les crèmes glacées, il s'agit plutôt d'une structuration grâce à l'agglomération de globules gras (donc le phénomène ne peut plus être abordé à l'échelle moléculaire), et le soutien des cristaux de glace.

## 5.4. RHEOLOGIE DE LA CREME GLACEE

La conversion de mix en crème glacée implique une profonde transformation des propriétés rhéologiques dans l'échangeur à surface raclée, où se déroule la structuration du produit. A cause des problèmes expérimentaux que pose la manipulation de crème glacée, les travaux portant sur sa rhéologie sont peu nombreux.

Dans les années soixante, Shama et Sherman soumettent la crème glacée à des tests de fluage. Cet essai consiste à appliquer une contrainte constante à un échantillon de produit pendant un temps déterminé, puis à la retirer. Pendant ce temps la micro-déformation du produit est observée. La courbe de déformation en fonction du temps permet de caractériser le comportement viscoélastique du matériau étudié, en quelque sorte sa situation entre un solide purement élastique et un fluide purement visqueux. Shama et Sherman annoncent déjà le caractère viscoélastique de la crème glacée, et la difficulté de distinguer l'effet individuel des différents constituants structurels. Ils proposent toutefois un modèle rhéologique, qu'ils avouent approximatif, de Kelvin-Voigt à six éléments généralisé, en associant à chaque composante élastique ou visqueuse une structure responsable (Figure I-16).

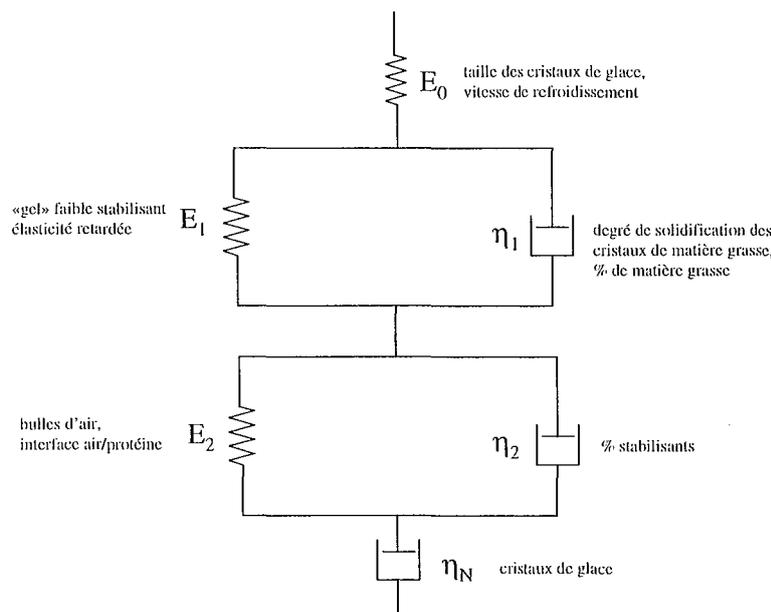


Figure I-16. Modèle rhéologique de Kelvin-Voigt.

Ils avancèrent que le caractère élastique provenait des bulles d'air, du réseau de cristaux de glace, et de la phase non congelée (contenant des stabilisants), et que le côté visqueux du produit était plus difficile à interpréter puisqu'il était le résultat des interactions entre les entités structurelles du produit. Ils observèrent également que la descente de température renforçait la structure. Ils insistèrent aussi sur le fait que la réponse globale est plutôt gouvernée par la rigidité des "lamelles" qui séparent les bulles d'air, et non pas par les interactions entre cristaux puisqu'il n'y a pas de contact entre eux.

Une autre méthode rhéologique pour mesurer la viscosité a été proposée plus récemment par Stanley et al. (1996), qui ont utilisé l'analyse thermomécanique (TMA). Cette méthode permet de mesurer la déformation du matériau, soumis à une contrainte, quand la température est augmentée, et d'accéder à la viscosité par le calcul:

$$\eta = \frac{4F / 3\pi r^4}{\frac{\Delta l / h^2}{\Delta t}} \quad (\text{I-34}),$$

où  $F$  est la force appliquée,  $r$  et  $h$  le rayon et la hauteur de l'échantillon, et  $\Delta t$  la variation de temps. Ils observèrent que les stabilisants augmentent la viscosité mesurée par TMA. La viscosité de la crème glacée était de l'ordre de  $10^6$  Pa.s.

Par ailleurs, Goff et al. (1995) confirmèrent la plupart des résultats de Shama et Sherman (1966), en étudiant la viscoélasticité de la crème glacée par des tests dynamiques oscillatoires à faible amplitude, avec une géométrie de plateaux parallèles. Ils essayèrent en vain de différencier avec précision la participation de facteurs individuels, comme la quantité de stabilisant (liée au nombre et taille de cristaux de glace), ou le foisonnement sur le spectre mécanique de la crème glacée. Un résultat très intéressant de ce travail émerge de l'effet des stabilisants: ils augmentent les modules (surtout l'élasticité) du mix et du mix congelé sans foisonner, mais la conséquence est opposée sur la crème glacée (mix congelé et foisonné), puisque finalement  $G'$  et  $G''$  sont diminués par rapport à un produit sans stabilisant, contrairement à ce qu'ils attendaient.

Goff et al. (1995) ont alors compris que l'ajout d'un seul ingrédient, le polysaccharide stabilisant (gomme de guar dans leur étude), qui reste en solution aqueuse du début à la fin du procédé de fabrication, entraînait des effets multiples. Dans le mix, l'élasticité, notamment, augmentait. Dans la crème glacée pouvaient se distinguer trois effets:

(1) Phase non congelée: comme la congélation concentre tous les ingrédients solubles, dont les stabilisants, ceux-ci pouvaient atteindre une concentration "critique" pour laquelle la viscosité, ou la "micro-viscosité" de la phase non congelée, augmentait considérablement, et de même pour la viscoélasticité.

(2) Cristaux de glace: il est accepté que cette augmentation de viscosité de la phase non congelée est la raison pour laquelle la cinétique de cristallisation de l'eau est modifiée, ce qui résulterait en la formation de cristaux plus petits et nombreux (Sahagian et Goff, 1995; Miller-Livney et Hartel, 1997; Sutton et Wilcox, 1997). Ce changement de "l'empaquetage" du réseau de cristaux de glace serait responsable d'une viscoélasticité plus faible du produit.

(3) Bulles d'air: ils observèrent que grâce aux stabilisants les bulles d'air étaient plus petites, ce qui contribuait aussi à l'affaiblissement des modules  $G'$  et  $G''$ .

L'effet global du stabilisant est la diminution des modules viscoélastiques du produit, mais il a été clair qu'il s'agit d'une somme d'effets provenant des diverses entités structurales que constituent le produit.

#### 5.4.1. Effet de la température

La viscosité de la crème glacée augmente de 5 ordres de grandeur quand la température descend de 0 à  $-20^{\circ}\text{C}$ . La température a un grand impact sur la rhéologie de la crème glacée car la glace fond lorsque la température augmente et donc dilue la phase non congelée. Par conséquent  $G'$  et  $G''$  diminuent avec l'augmentation de la température. Le module de perte diminue plus rapidement que le module de conservation, le résultat est une réponse plus élastique du système (diminution de  $\tan \delta = G''/G'$ ) lorsque la température augmente (Figure I-17, Goff et al., 1995).

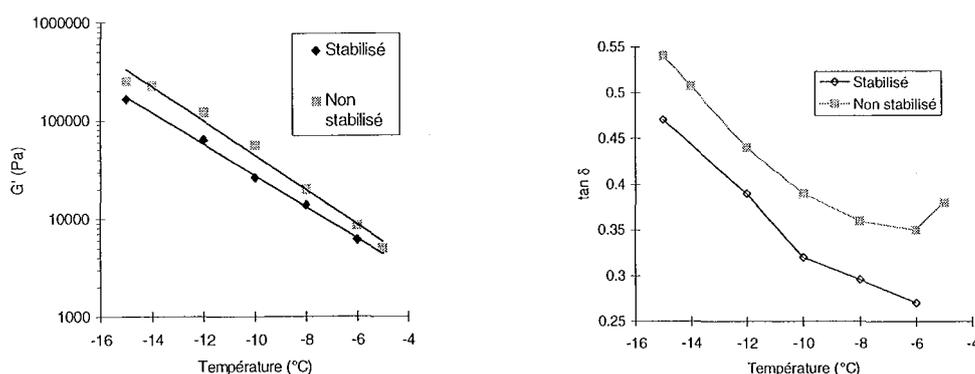


Figure I-17- Effet de la température sur la viscoélasticité de la crème glacée:  $G'$  et  $\tan \delta$ . (reproduit de Goff et al., 1995).

La réduction de  $\tan \delta$  peut être due à l'augmentation des interactions des cristaux de glace car ils peuvent migrer librement dans la phase non congelée, lorsqu'une contrainte est appliquée, ou à des changements dans le sérum tels que l'hydratation ou gonflement de macromolécules à cause de la fonte de glace (Goff et al., 1995).

La valeur de  $\tan \delta$  est beaucoup plus grande pour le mix que pour la crème glacée car le mix est très peu élastique par rapport à son caractère visqueux. La concentration des polysaccharides augmente la viscosité mais peut aussi structurer la phase non congelée sous forme de gel et créer de l'élasticité, ce qui diminue  $\tan \delta$  par rapport à la crème glacée non stabilisée. Or, des cristaux de glace plus grands et plus irréguliers dans les crèmes glacées non stabilisées conduisent aussi à l'augmentation de l'élasticité de la crème glacée, donc il est difficile d'isoler la responsabilité des stabilisants sur la viscoélasticité du produit (Goff et al., 1995).

### 5.4.2. Effet du foisonnement

L'air donne du caractère élastique à la crème glacée; bien que les deux modules  $G'$  et  $G''$  augmentent avec le foisonnement, cette augmentation de l'élasticité est résultat de la prédominance de l'effet de l'air à mesure qu'il est incorporé (Goff et al., 1995). Mais l'air rend aussi la crème glacée plus facile à déformer (par pénétration). Ceci n'est pas contradictoire avec l'augmentation des modules viscoélastiques par le foisonnement car les tests dynamiques sont non destructifs et représentatifs de la microstructure, tandis que la pénétrométrie est un test destructif lié à la macrostructure (Figure I-18, Goff et al., 1995).

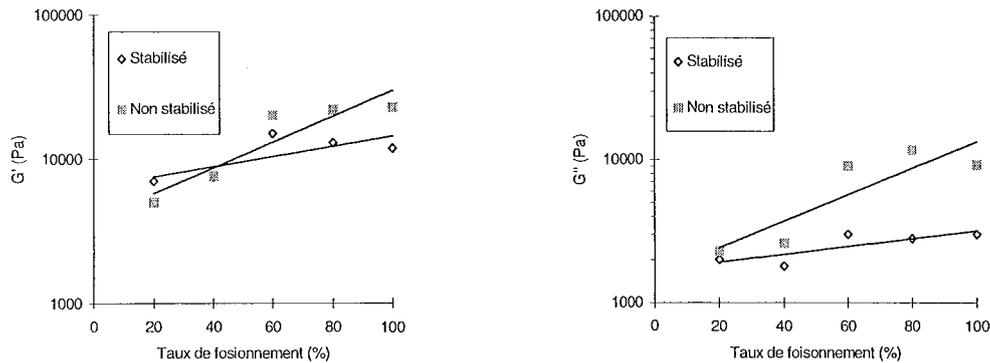


Figure I-18 - Effet du foisonnement sur la viscoélasticité de la crème glacée (reproduit de Goff et al., 1995).

Le couplage assez complexe des effets de formulation et des conditions de procédé peut rendre délicate l'interprétation du comportement rhéologique de la crème glacée, et celle-ci n'aura un sens que si elle est soutenue par d'autres mesures physiques (taux de foisonnement, composition), sensorielles ou caractérisations structurales (taille et distribution de tailles de bulles d'air, cristaux de glace et globules gras).

## 6. CONCLUSIONS

Dans ce chapitre nous avons présenté une synthèse de la bibliographie existante abordant les principales caractéristiques des crèmes glacées, ainsi que les problématiques qui peuvent découler soit du choix de leur formulation ou des conditions du procédé de fabrication. Ayant présenté dans un premier temps la composition et le procédé de fabrication des crèmes glacées, nous avons ensuite introduit les aspects relatifs aux colloïdes et aux interfaces et mis en exergue l'importance des interactions pouvant avoir lieu entre les globules gras émulsionnés, les protéines, les émulsifiants et les bulles d'air, vis à vis de l'édification de la structure tridimensionnelle de la crème glacée. Cette structure, en effet, sera déterminante pour la qualité finale de la crème glacée et notamment pour sa texture.

Ensuite, nous avons traité du foisonnement, sujet qui fera l'objet d'une partie importante de notre travail. En effet, la création d'une mousse et sa caractérisation relèvent de problèmes spécifiques liés à la composition de la matière première et aux conditions de procédé, et ce, spécialement lorsqu'il s'agit de mousses alimentaires. Cette problématique représente donc un terrain nécessitant encore davantage d'investigations.

Le procédé de congélation et ses implications dans la structuration et la qualité finale du produit ont été présentés par la suite. Nous avons souligné l'importance des stabilisants, ainsi que des effets des conditions de congélation et de stockage sur la dispersion des cristaux de glace.

Nous avons dédié la dernière partie de ce chapitre à la rhéologie, qui constitue l'axe de notre travail. Les différents comportements et tests rhéologiques ont été brièvement présentés. De même, nous avons analysé la littérature portant sur les propriétés rhéologiques du mix, des mousses et de la crème glacée. Ces aspects seront abordés en détail dans nos résultats.

Nous avons donc rassemblé des informations pouvant être utiles tant pour la compréhension des étapes de la fabrication, en particulier le foisonnement et la congélation, que pour l'étude approfondie des propriétés spécifiques des crèmes glacées telles que leur structure et leurs propriétés rhéologiques. Ces informations nous permettront de démontrer, de notre point de vue, de quelle façon la qualité du produit peut être affectée par les conditions de procédé et par la formulation.

Nous pouvons par conséquent définir les objectifs spécifiques de ce travail, évoqués dans l'Introduction:

- Mettre au point un **rhéo-réacteur** pour l'étude rhéologique du foisonnement et de la congélation, et démontrer ses performances pour la caractérisation rhéologique de milieux complexes évolutifs, ainsi que ses avantages et son originalité.
- Etudier les étapes clé du procédé de fabrication de la crème glacée, c'est-à-dire le **foisonnement** et la **congélation**, séparément; dans ledit rhéo-réacteur.
- Etudier les **effets des conditions de foisonnement et de congélation** sur les propriétés rhéologiques des produits (mix aéré et crème glacée).
- Etudier les **effets de deux additifs** habituellement inclus dans la formulation des crèmes glacées: **stabilisants** (gomme guar et gomme xanthane) et **émulsifiants** (Monoglycérides et Tween 80), tous deux ayant un impact important sur la rhéologie et la structure du produit.
- Etudier l'évolution de la structure l'émulsion des **globules gras** au cours du procédé de fabrication et identifier les implications des émulsifiants dans cette évolution ainsi que les conséquences sur la qualité du produit.
- Mettre en évidence **les relations entre la structure de la crème glacée et ses qualités finales** comme par exemple sa façon de fondre ou sa texture.

CHAPITRE II  
MATÉRIELS ET MÉTHODES

## CHAPITRE II MATÉRIELS ET MÉTHODES

### 1. PREPARATION DES MIX

Dans notre travail, nous avons utilisé deux mix du commerce (marques Miko et Thiriet) et des mix fabriqués au laboratoire. Les formulations des mix commerciaux, que l'on nommera mix Miko (noté MK) et mix Thiriet (noté TH), sont détaillées en annexe.

Tous les mix fabriqués au laboratoire ont une composition de base typique (Marshall et Arbuckle, 1996): **11% de solides de lait, 12% de matière grasse laitière, 15% de saccharose et de l'eau déionisée pour compléter 100% en masse**. La quantité d'eau dans les mix est donc d'environ 61,5% et les solides totaux sont à hauteur d'environ 38,5%. Les formulations des mix ne diffèrent entre elles que par le contenu de stabilisants (gomme guar et gomme xanthane) et émulsifiants (Tween 80 et MG). Les mix préparés sont répertoriés dans le Tableau II-1, indiquant seulement les concentrations massiques de stabilisants et émulsifiants. La liste complète et détaillée des ingrédients utilisés est présentée en annexe.

Tableau II-1 – Formulation en stabilisants et émulsifiants des mix, en pourcentage massique.

	gomme guar	gomme xanthane	Tween 80	Monoglycérides
Mix	G	X	T	M
G	0,15	-	-	-
GT1	0,15	-	0,2	-
GT2	0,15	-	0,15	-
GT3	0,20	-	0,2	-
GTM	0,15	-	0,1	0,1
X	-	0,15	-	-
XT	-	0,15	0,2	-
XM	-	0,15	-	0,2
<b>XTM-REF</b>	-	<b>0,15</b>	<b>0,1</b>	<b>0,1</b>
XTM3	-	0,075	0,1	0,1
T	-	-	0,2	-

Les ingrédients secs sont pesés et mélangés, puis incorporés à l'eau déionisée, la crème est ajoutée ensuite, ainsi que le Tween 80 (si c'est le cas) solubilisé dans 50 ml d'eau. L'ensemble des ingrédients du mix est mélangé à température ambiante pendant 30 min. Le mix est pasteurisé en batch à 60°C pendant 30 min. L'homogénéisation s'effectue dans un homogénéisateur à haute pression (Microfluidizer M110-L, Microfluidics EUA), ou dans un homogénéisateur classique (Pierre Guerin ALM, France) en deux étapes, appliquant des

pressions autour de 19 MPa pour la première homogénéisation et de 6 MPa pour la deuxième. Le type d'homogénéisateur n'a pas d'influence sur la rhéologie ni sur la distribution de taille des globules gras du mix. Le mix homogénéisé est rapidement refroidi jusqu'à 4°C dans un congélateur, et gardé à cette température pour sa maturation au moins 6h dans un réfrigérateur. Le mix est stocké 7 jours maximum avant son utilisation (Figure II-1).

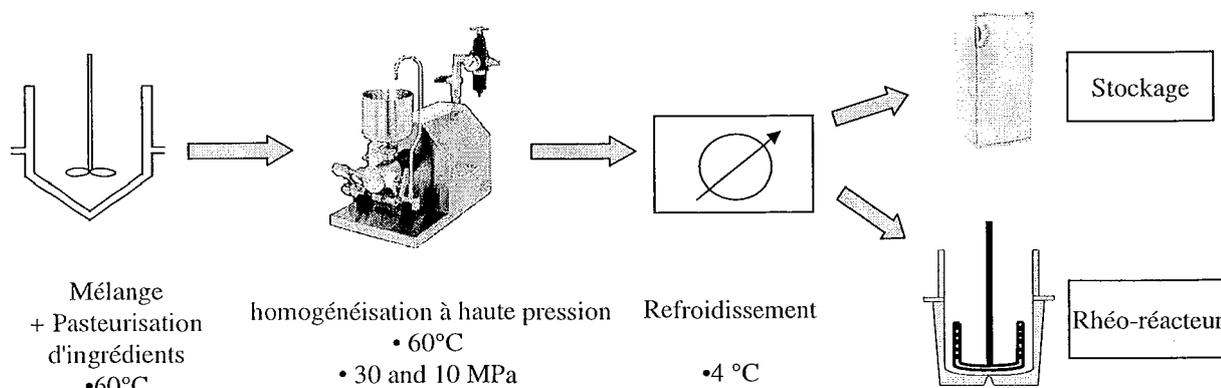


Figure II-1 – Fabrication du mix au laboratoire.

## 2. PREPARATION DES SOLUTIONS MODELE

Des solutions aqueuses sont également préparées pour l'étude du foisonnement. Elles contiennent un agent moussant protéique (protéine de blanc d'œuf ou caséine ou lait en poudre) et un épaississant (gomme guar ou gomme xanthane). Eventuellement un ingrédient additionnel est ajouté, par exemple du saccharose ou des émulsifiants. Les solutions modèle sont répertoriées dans les Tableaux II-2, II-3 et II-4. Une liste des ingrédients est présentée dans le Tableau II-5, cette liste est détaillée en annexe.

Les ingrédients secs sont pesés et ajoutés à l'eau déionisée, les solutions sont agitées mécaniquement au moins 2 heures à température ambiante puis stockées à 4°C au moins 6h.

Tableau II-2. Solutions modèle, épaississant: gomme guar. Concentrations en % massique.

<b>Solution</b>	<b>G</b>	<b>S</b>	<b>B</b>	<b>C</b>
G0	0,45	-	-	-
GB1	0,38	-	1,7	-
GB2	0,45	-	1,7	-
GB3	0,45	-	0,9	-
GC	0,45	-	-	1,7
GSB1	0,15	15	1,7	-
GSB2	0,50	15	1,7	-

Tableau II-3. Solutions modèle de gomme xanthane.

<b>Solution</b>	<b>X</b>	<b>S</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>L</b>	<b>T / M</b>
X0	0,30	-	-	-	-	-
XB1	0,25	-	1,7	-	-	-
XB2	0,30	-	1,7	-	-	-
XC	0,30	-	-	1,7	-	-
XSB1	0,30	15	1,7	-	-	-
XSB2	0,15	15	1,7	-	-	-
XSB3	0,25	15	1,7	-	-	-
XSL	0,15	15	-	-	11,55	-
XSLTM	0,15	15	-	-	11,55	0,1 / 0,1
XS	0,15	15	-	-	-	-

Tableau II-4. Solutions modèle sans épaississant.

<b>Solution</b>	<b>S</b>	<b>L</b>	<b>T / M</b>
S	15	-	-
SL	15	11,55	-
SLTM	15	11,55	0,1 / 0,1

Tableau II-5. Ingrédients des solutions modèle

<b>G</b>	Gomme guar
<b>X</b>	Gomme xanthane
<b>S</b>	Saccharose
<b>B</b>	Blanc d'œuf de poule en poudre
<b>C</b>	Caséine de lait bovin, purifiée
<b>L</b>	Lait écrémé en poudre
<b>T</b>	Tween 80
<b>M</b>	Monoglycérides d'acides gras

### 3. FABRICATION DES CREMES GLACEES

Des lots de crèmes glacées ont été fabriquées sur une installation pilote dans le cadre d'une collaboration avec le Lycée Agricole de Pixérécourt. Le mix, refroidi à 4°C, est foisonné et congelé dans un congélateur batch (Labo 812E, Carpigiani, Italie) pendant un temps fixe de 10 ou 15 minutes. La température de sortie mesurée varie entre -5°C et -8°C. La crème glacée molle est récupérée dans des pots en plastique de 100 ou 400 ml. Le taux de foisonnement est

estimé en pesant les pots de 400 ml remplis de glace, immédiatement après congélation, et déterminé par le calcul suivant.

$$\%F = \left(1 - \frac{\rho_{cg}}{\rho_{mix}}\right) \frac{\rho_{mix}}{\rho_{cg}} \times 100 \quad (\text{II-1})$$

Les pots de glace sont ensuite transférés dans une chambre froide avec circulation d'air à  $-30^{\circ}\text{C}$  pour le durcissement pendant quelques heures. Le stockage des crèmes glacées est réalisé dans un congélateur, à  $-25^{\circ}\text{C}$ .

#### 4. CARACTERISATIONS RHEOLOGIQUES

La rhéologie des mix et des solutions modèle est caractérisée dans un rhéomètre à vitesse de cisaillement imposée (Mechanical Spectrometer RFSII, Rheometrics Scientific, EUA), avec une géométrie **double Couette** (Figure II-2, dimensions reportées en Annexe B) à  $4^{\circ}\text{C}$ . La température est contrôlée par un bain cryo-thermostaté circulant autour de la cuve. Les tests rhéologiques effectués sont détaillés dans le Tableau II-6.

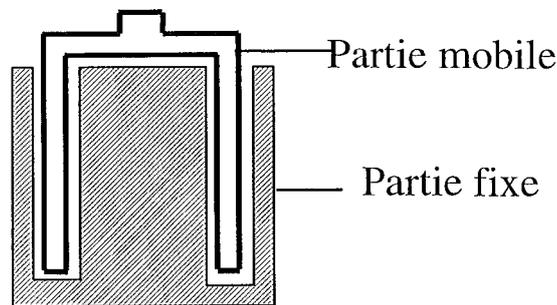


Figure II-2. Géométrie double Couette.

Tableau II-6. Tests rhéologiques effectués en géométrie double Couette

Type de test	Régime	Paramètres typiques	Réponse enregistrée
balayage en déformation	oscillatoire	$0,001 \leq \gamma \leq 1$ $\omega = 10 \text{ rad/s}$	domaine linéaire de viscoélasticité ( $G'$ , $G''$ )
balayage en fréquence	oscillatoire	$0,1 \leq \omega \leq 100$ $\gamma = 0,01$	spectre mécanique $G'$ , $G''$ , viscoélasticité
balayage en vitesse de cisaillement	permanent	$0,01 \leq \dot{\gamma} \leq 1000$	indices de consistance et d'écoulement ( $k$ et $n$ )

## 5. LE RHEO-REACTEUR

Le rhéo-réacteur est constitué d'une cuve de 100 ml et d'un mobile d'agitation, adaptés à un rhéomètre (RFS II, Rheometrics Scientific, EUA). Les mobiles d'agitation qui peuvent être utilisés sont **un ruban hélicoïdal (noté GR)**, **un petit ruban hélicoïdal (noté PR)** et **une ancre (notée A)**. Leurs dimensions sont reportées en annexe (B). Les mobiles servent autant comme outil dispersif d'air pendant le foisonnement, et comme outil de mesure de couple, celui-ci permettant d'accéder aux données rhéologiques. Le suivi d'un procédé, ainsi que des caractérisations rhéologiques des produits peuvent s'effectuer dans le rhéo-réacteur.

### 5.1. THEORIE DU RHEO-RHEACTEUR

Le principe de mesure des données rhéologiques absolues dans le rhéo-réacteur est fondé sur une méthode d'analyse dite analogie Couette (Ait-Kadi et al., 1997). Cette méthode consiste à déterminer le rayon  $R_i$  du cylindre interne d'un système Couette virtuel, ayant même hauteur  $L$  que l'agitateur, pour lequel à une même vitesse de rotation  $N$  le couple  $C$  généré dans le cylindre externe (de rayon  $R_e$ ) est identique (Figure II-3).

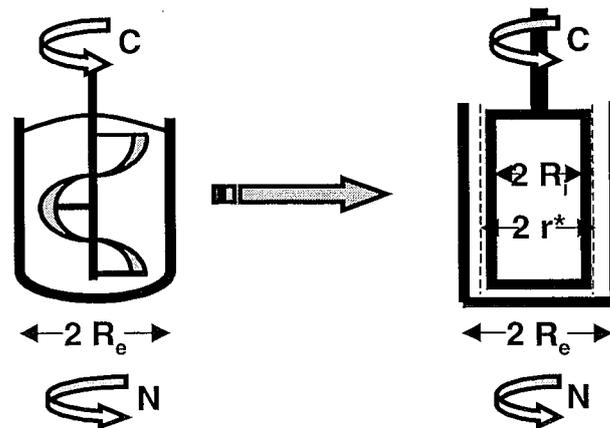


Figure II-3. Analogie Couette pour une géométrie non conventionnelle

L'équation de mouvement dans cette géométrie Couette virtuelle pour un fluide suivant le modèle loi de puissance, conduit à:

$$R_i = \frac{R_e}{\left[ 1 + \frac{4\pi N}{n} \left( \frac{2\pi k L R_e^2}{C} \right)^{1/n} \right]^{n/2}} \quad (\text{II-1})$$

Pour une série de couples  $(N,C)$ ,  $R_i$  est une fonction faible de l'indice d'écoulement. La détermination de  $R_i$  peut être effectuée dans le cas particulier où  $n=1$ , c'est-à-dire pour un fluide newtonien de viscosité connue. Connaissant  $R_i$ , il est alors possible de calculer la viscosité en effectuant le rapport de la contrainte de cisaillement à la vitesse de cisaillement, à une position donnée de l'entrefer virtuel. La contrainte de cisaillement est donnée par:

$$\tau = \frac{C}{2\pi L r^2} \quad (\text{II-2})$$

et la vitesse de cisaillement pour un fluide suivant le modèle loi de puissance par:

$$\dot{\gamma} = \left[ \frac{\frac{4\pi \left(\frac{R_i}{r}\right)^{2/n}}{n}}{1 - \left(\frac{R_i}{R_e}\right)^{2/n}} \right] N \quad (\text{II-3})$$

Même pour un entrefer large, il existe une position  $r=r^*$  pour laquelle la vitesse de cisaillement est essentiellement indépendante de  $n$ , c'est-à-dire de la rhéologie du fluide. Cette valeur  $r^*$  peut donc être calculée pour le cas particulier  $n=1$ . Ainsi, pour accéder à la viscosité, la contrainte et la vitesse de cisaillement sont calculées à cette position  $r^*$  avec les équations II-2 et II-3 respectivement, qui peuvent s'écrire:

$$\tau = K_\tau C \quad (\text{II-4})$$

$$\dot{\gamma} = K_\dot{\gamma} N \quad (\text{II-5})$$

Connaissant donc la position  $r^*$ , pour une géométrie non conventionnelle donnée, il est possible de déterminer expérimentalement les constantes  $K_\tau$  et  $K_\dot{\gamma}$  avec un fluide newtonien ( $n=1$ ) de viscosité connue. Ces constantes, déterminées expérimentalement pour les trois mobiles d'agitation utilisés, A, GR et PR, sont reportées en Annexe (B).

Cette méthode d'analyse a été également transposée à des tests oscillatoires à faible amplitude de déformation. Dans ce cas le module complexe est calculé par:

$$G^* = G' + iG'' = \frac{\tau}{\gamma_0} e^{i\delta} \quad (\text{II-6})$$

Les modules élastique ( $G'$ ) et visqueux ( $G''$ ) peuvent être calculés en connaissant les expressions de la contrainte  $\tau$  et la déformation  $\gamma_0$  dans la géométrie Couette virtuelle, pour  $r=r^*$  et  $n=1$ . La contrainte est obtenue directement et la déformation est donnée par:

$$\gamma_0 = \left( \frac{R_i}{r^*} \right)^2 2\theta / \left( 1 - \left( \frac{R_i}{R_e} \right)^2 \right) \quad (\text{II-7})$$

où  $\theta$  est l'angle de déformation. Les résultats expérimentaux obtenus avec cette méthode ont montré une bonne correspondance (erreur < 5%) avec ceux obtenus avec des géométries conventionnelles, en régime permanent et oscillatoire, et pour divers agitateurs et systèmes rhéologiquement complexes (Choplin et Marchal, 1999).

Pour le foisonnement et la congélation, des accessoires spécifiques ont été conçus (voir Figure II-4). Nous entendons par **foisonnement** le procédé d'agitation d'un fluide en même temps qu'il est aéré en lui injectant de l'air de façon continue, dans le but d'obtenir une mousse. L'injection d'azote (en remplacement de l'air) est effectué par le biais d'un tuyau avec un embout de métal poreux (diamètre des pores spécifié par le fournisseur à 25  $\mu\text{m}$ ) qui génère de fines bulles. Un débit constant d'azote est assuré par un régulateur de débit (Aalborg GFC17). Des thermocouples fins et souples, attachés à la tige d'injection de gaz et reliés à une carte d'acquisition, permettent le suivi de la température à l'intérieur de la cuve du rhéo-réacteur. La température est contrôlée par un bain cryo-thermostaté (CC240 Huber, 1,2 kW de pouvoir cryogénique) qui fait circuler un liquide de refroidissement autour de la cuve du rhéo-réacteur.

## 5.2. FOISONNEMENT

Les expériences de foisonnement permettent un suivi de l'évolution de la viscosité du "bulk" (dispersion mix+gaz, ou solution modèle +gaz) en fonction du temps. Pour chaque expérience les conditions opératoires sont maintenues constantes:

- Température (4°C, sauf exceptions indiquées)
- Débit d'azote (15 ou 25 ml/min)
- Vitesse d'agitation (100 à 600 tours/min). Celle-ci correspond, selon l'agitateur utilisé, à une vitesse de cisaillement effective déterminée.

Le foisonnement se déroule comme suit:

- Préparation      Refroidissement du rhéo-réacteur à 4°C, introduction d'un volume connu d'échantillon, stocké en réfrigération, laisser équilibrer la température de l'échantillon quelques minutes.

- $t_0$ : Démarrage de l'agitation.
- $t_1$  ( $t_1=t_0+30s$ ): Début de l'injection de gaz à débit constant.
- $t_2$ : Arrêt de l'injection de gaz, si  $\eta_{sp}=1$  ou s'il y a débordement de la mousse (quand  $\phi \approx 0,5$ , i.e.  $\%F \approx 100\%$ ).
- $t_3$  ( $t_3=t_2+30s$ ): Arrêt de l'agitation.
- $t_4$  ( $t_4=t_3+30s$ ) Début de la caractérisation rhéologique de la mousse.

Des courbes de la viscosité en fonction du temps sont tracées, et sont enregistrés le temps total de foisonnement, la viscosité atteinte au bout de 300 s. de foisonnement et le temps mis pour atteindre le double de la viscosité initiale. Ces paramètres nous permettront de quantifier des vitesses et des capacités de foisonnement.

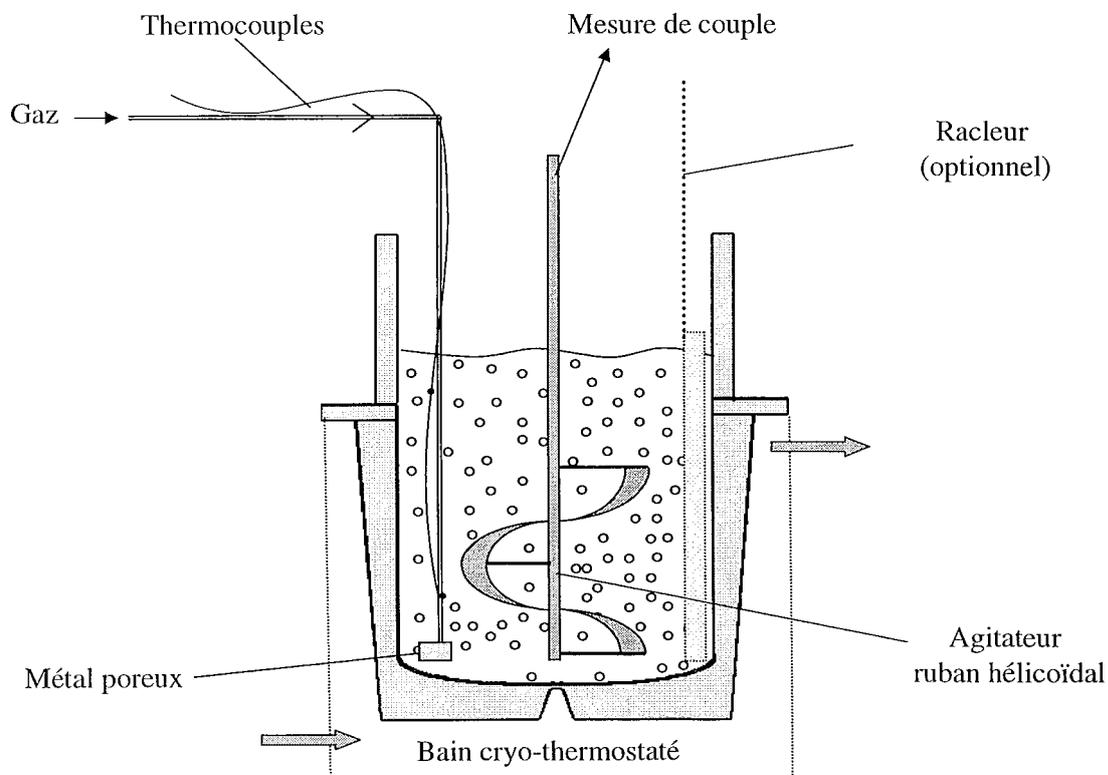


Figure II-4 – Rhéo-réacteur pour le foisonnement et la congélation.

L'expérience de foisonnement est arrêtée quand une de ces conditions est remplie:

- le capteur du rhéomètre est saturé (*overload*) à cause de la viscosité trop élevée de la mousse.
- un volume de mousse déterminé à l'avance est atteint.
- un temps déterminé à l'avance s'est écoulé
- une viscosité relative donnée est atteinte.

La mousse obtenue est laissée au repos durant un temps court (2 min) à température constante puis caractérisée.

### 5.3. ANALYSE MECANIQUE DYNAMIQUE DES MOUSSES

Le système aéré obtenu est soumis à des tests en régime oscillatoire, toujours à l'intérieur du rhéo-réacteur, à température constante comprise entre 0 et 4°C. Sauf pour quelques exceptions, moins d'une minute après l'arrêt du foisonnement, un balayage en temps (*dynamic time sweep test*) en régime oscillatoire à faible amplitude de déformation est effectué à  $\omega=10$  rad/s et  $\gamma=0,01$ , pendant 300 s. L'expérience a montré que dans tous les cas le domaine de viscoélasticité linéaire des mousses est toujours plus étendu que celui de la phase continue (mix ou solution de départ). La déformation choisie ( $\gamma=1\%$ ), pour un suivi dans le temps des modules viscoélastiques ou pour la détermination des spectres mécaniques, se situait donc toujours dans le domaine de viscoélasticité linéaire des produits aérés. La description des trois types de tests appliqués est présentée ci-après.

Balayage en déformation ( $\gamma$ ): détermine la zone de viscoélasticité linéaire, et permet de choisir une valeur de déformation qui sera utilisée dans les deux autres tests dynamiques subséquents.

Conditions utilisées:

$$\omega = 10 \text{ rad/s.}$$

$$\gamma_0 = 1.10^{-3} \text{ ou } 3.10^{-4} ; \gamma_f = 1$$

Balayage logarithmique.

Balayage en fréquence ( $\omega$ ) ou spectre mécanique: permet d'observer le caractère viscoélastique du système et de connaître son temps de relaxation.

$\gamma = 0,01$  (toujours dans le domaine linéaire de viscoélasticité, déterminé par le test précédent)

$$\omega_i = 100 \text{ ou } 1 \text{ ou } 0,1 \text{ rad / s}$$

$$0,01 < \omega_f < 1$$

Balayage logarithmique.

Suivi au cours du temps : les éventuels changements de la viscoélasticité du mix aéré au cours du temps peuvent traduire l'importance des phénomènes de déstabilisation de la structure aérée.

$$\omega = 10 \text{ rad/s}$$

$$\gamma = 0,01$$

temps:  $\geq 5$  min.

### 5.4. CONGELATION DANS LE RHEO-REACTEUR

La congélation du système se produit par refroidissement contrôlé du bain cryo-thermostaté. Celui-ci est programmé pour atteindre une température entre  $-15$  et  $-30^\circ\text{C}$ , ce qui permet un refroidissement à l'intérieur de la cuve, jusqu'à environ  $-10^\circ\text{C}$ , les pertes étant d'autant plus importantes que la température du liquide de refroidissement diminue. Quand le mix atteint sa

température de congélation initiale, des cristaux de glace sont créés et grandissent au voisinage de la paroi de la cuve. Un racleur est alors utilisé pour assurer le mélange des cristaux dans le système. Périodiquement, des mesures rhéologiques dynamiques sont effectuées (à 1% de déformation, dans le domaine linéaire de viscoélasticité), de sorte que des cycles raclage / test oscillatoire se succèdent. L'expérience est arrêtée quand le capteur de couple de l'appareil atteint sa limite de mesure, c'est-à-dire quand le produit, quasi solide à l'état congelé, devient trop visqueux. L'ensemble du protocole expérimental est résumé dans la Figure II-5.

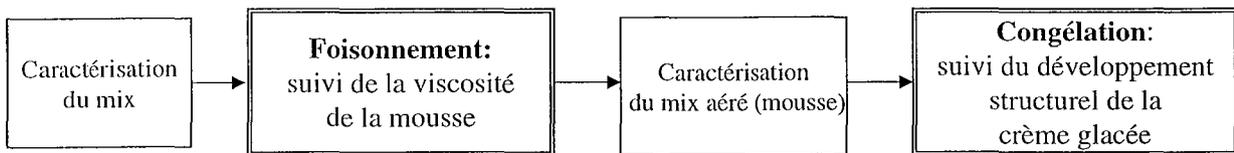


Figure II-5. Séquence expérimentale en rhéo-réacteur.

## 6. VISIONNEMENT DU FOISONNEMENT

Dans une cuve transparente et graduée (Figure II-6), de mêmes dimensions que celle du rhéo-réacteur, les solutions et le mix sont foisonnés à température ambiante (environ 15°C) et à vitesse constante entre 400 et 600 tours/min. L'expérience se déroule comme dans le rhéo-réacteur, le foisonnement puis la stabilité de la mousse obtenue au cours du temps sont filmés. L'arrêt de l'injection de gaz à  $t_2$  est déterminé par l'atteinte d'un volume de mousse correspondant à 100% de foisonnement, c'est-à-dire au double du volume initial de produit.

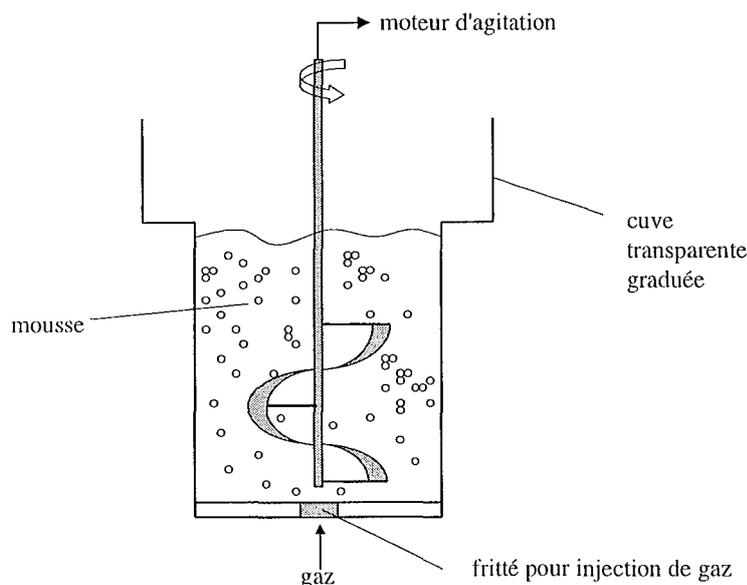


Figure II-6. Montage pour le visionnement du foisonnement

L'analyse des images est effectuée à l'aide du logiciel *Visilog* et permet de déduire la fraction volumique de gaz dans le système à un temps donné pendant le foisonnement. Ces expériences permettent d'observer la capacité de foisonnement des solutions et du mix, ainsi que la stabilité au cours du temps des mousses obtenues (voir Annexe G).

Sont enregistrés le temps de foisonnement jusqu'à  $\phi=0,5$  ainsi que le temps de déstabilisation de la mousse au repos.

## 7. TAILLE ET DISTRIBUTION DE TAILLE DES GLOBULES GRAS

La taille et distribution de taille des globules gras est déterminée dans un granulomètre laser (Mastersizer 2000, Malvern Instruments), appareil se basant sur la diffraction et diffusion de la lumière, et permettant de travailler en voie liquide sur une large gamme de tailles de particules allant de  $0,02 \mu\text{m}$  jusqu'à  $2000 \mu\text{m}$ .

L'appareil est constitué d'un montage de Fourier inverse (Figure II-7). Le principe repose sur les anneaux de diffraction obtenus lorsque la lumière rencontre une particule. Selon sa taille, son indice de réfraction et son indice d'absorption, une particule diffracte la lumière à des angles différents. Une grosse particule diffracte la lumière à de très petits angles, alors qu'une petite particule diffracte aux grands angles. A partir des anneaux de diffraction caractéristiques de la distribution des tailles de particule, le logiciel du Mastersizer affiche une distribution de tailles.

### *MASTERSIZER 2000: 0,02 $\mu\text{m}$ - 2 000 $\mu\text{m}$ (voie liquide)*

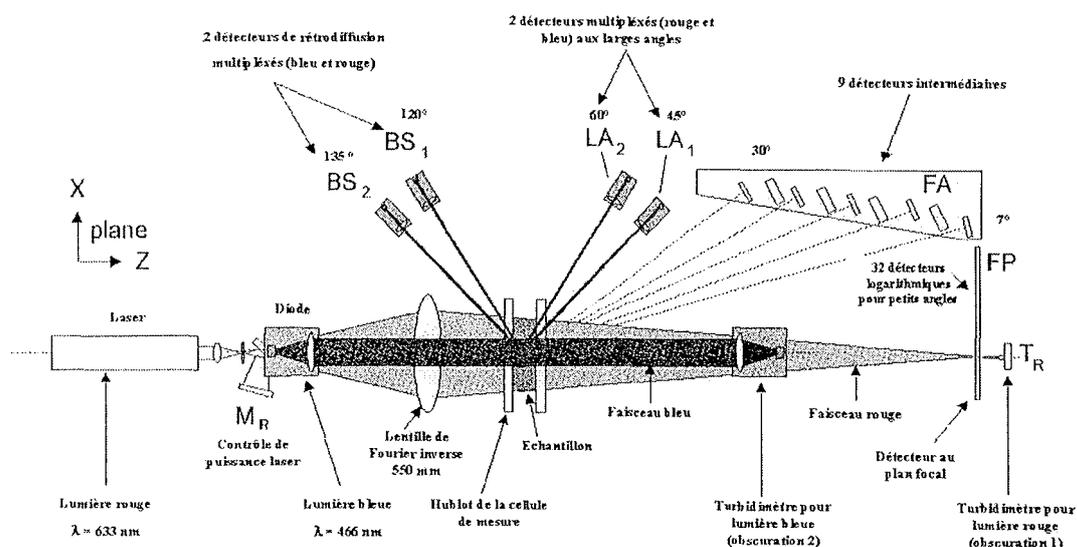


Figure II-7. Schéma de principe du granulomètre Malvern Mastersizer 2000.

Les échantillons des produits sont placés dans le préparateur liquide muni d'un agitateur mû par une pompe à vitesse réglable; la mesure s'effectue toujours à température ambiante. Un système d'ultrasons permet éventuellement d'éliminer la présence de bulles d'air, facilement décelables par un pic dans la distribution de taille aux environs de 1000  $\mu\text{m}$ . Les échantillons de mousse et de crème glacée sont dilués dans de l'eau préalablement, et gardés au moins 12h dans un réfrigérateur pour assurer l'élimination des bulles. La vitesse de la pompe est toujours choisie entre 1200 et 1700 tours/min. Dans cette plage de vitesses, la vitesse de la pompe n'a pas d'influence majeure sur le résultat (Renouf, 2000). L'indice de réfraction indiqué est celui de la matière grasse laitière: 1,480.

Le logiciel du granulomètre fournit pour chaque analyse un compte rendu statistique (voir exemple en annexe) comprenant notamment les fraction volumiques en pourcentage des particules par classe de tailles, le diamètre moyen de Sauter  $d(3,2)$ , le diamètre moyen basé en volume  $d(4,3)$ , les diamètres  $d(0,1)$  et  $d(0,9)$ , ainsi qu'une représentation graphique des distributions de taille. Le  $d(0,9)$  est défini comme le diamètre de particule en dessous duquel sont classées 90% du volume de particules dans la distribution de tailles.

Nous présenterons dans nos résultats des courbes granulométriques, qui représentent les fractions volumiques de particules dans des classes de taille comprises entre 0,02 et 2000  $\mu\text{m}$ . La fraction volumique pour chaque classe de taille  $[L_{i-1}, L_i]$  est donnée par (Randolph et Larson, 1988):

$$g_i = \frac{\Delta V_i}{V_0} \quad (\text{II-8})$$

Par définition, la distribution de tailles de particules en volume  $g(L)$  est donnée par:

$$V = V_0 \int_0^{\infty} g(L) dL \quad (\text{II-9})$$

d'où: 
$$g(L) = \frac{1}{V_0} \frac{dV}{dL} \quad (\text{II-10})$$

Nous parlerons généralement de distribution de tailles de particules (basée en volume), bien que théoriquement il faudrait diviser la fraction volumique par l'intervalle de taille  $dL_i = L_i - L_{i-1}$ . Ces intervalles de taille étant constants pour toutes les mesures, la comparaison directe des fractions volumiques fournit les mêmes informations que la comparaison des vraies distributions de taille.

## 8. COMPORTEMENT DES CREMES GLACEES PENDANT LA FONTE

Nous avons effectué des "tests de fonte" des échantillons de crème glacée fabriquées par le procédé classique de fabrication, des formulations REF, GTM, XTM3, XM, XT et X. Les

crèmes glacées sont sorties du stockage (à  $-25^{\circ}\text{C}$ ) et sont placées sur une grille métallique de 10 mesh (10 trous par pouce *i.e.* 2,54 cm, avec une épaisseur de fil de 0,9 mm) à température ambiante. Nous avons fait en sorte que la taille des échantillons soit équivalente et correspond à environ 80 g. Périodiquement, l'échantillon est photographié et pesé, sur une durée minimale de 90 min. Le suivi du poids en pourcentage (%poids, eq II-11) par rapport au poids initial en fonction du temps est noté.

$$\% \text{poids} = \frac{\text{poids échantillon à } t_i}{\text{poids échantillon initial}} \times 100 \quad (\text{II-11})$$

## 9. ANALYSE SENSORIELLE

Nous avons conduit une analyse sensorielle de crèmes glacées de quatre de nos formulations (X, XT, XTM3 et REF) et de deux marques du commerce, Gervais (de Nestlé) et Haagen Dazs, au parfum de vanille, avec 16 juges. Ceux-ci n'ont pas été entraînés, sont des deux sexes et âgés entre 23 et 40 ans. Nous nous sommes inspirés des méthodologies suggérées pour l'évaluation des desserts congelés, à savoir l'Analyse de Profil de Texture et l'Analyse Descriptive Quantitative, TPA et QDA respectivement, pour ses initiales en anglais (Guinard, 1998; Aime et al., 2001; Pedrero et Pangborn, 1989).

### Préparation et évaluation des échantillons:

Les pots de glace sont transférés deux heures avant les sessions d'évaluation à un stockage à  $-18^{\circ}\text{C}$ , de telle sorte que, quand les échantillons sont sortis et présentés aux juges, leur température est de  $-12^{\circ}\text{C}$  environ, ce qui est proche des températures recommandées par Marshall et Arbuckle (1996). Quatre échantillons de crème glacée sont présentés à chaque juge, dans des pots en plastique blancs de 100 mL, codés par des chiffres aléatoires. Les descripteurs, ou attributs jugés sont divisés en cinq catégories: apparence, corps, intensité du refroidissement, viscosité et texture. La définition des attributs ainsi que les notes des juges sont indiquées sur une feuille de réponse (cf. Annexe D).

### Analyse des données

Chaque attribut est noté sur une échelle d'intensité représentée par une ligne de 15 cm. Nous avons déterminé par une analyse de corrélation (Macro Excel) les relations entre les attributs. Ensuite, pour chaque attribut, les moyennes des notes est ordonnée par ordre croissant et une Analyse de Variance par paires est effectuée entre les échantillons (Macro Excel) afin de déterminer s'il existe des différences significatives entre les échantillons, avec un seuil de signification  $\alpha$  de 0,1.

CHAPITRE III  
RHÉOLOGIE DES MATIÈRES PREMIÈRES

## CHAPITRE III

# RHÉOLOGIE DES MATIÈRES PREMIÈRES

Nous avons utilisé dans ce travail deux systèmes, à savoir, (1) **des solutions modèle** pour l'étude du foisonnement et (2) **des mix pour crème glacée**. Dans ce chapitre nous étudions les propriétés rhéologiques de ces matières premières, afin de constituer les premiers éléments de base de l'axe principal de ce travail qui est la rhéologie. En effet, l'évolution rhéologique et structurale des produits à travers le process, découlera en grande partie des propriétés rhéologique initiales. Nous montrerons notamment comment ces propriétés varient en fonction de la formulation.

### 1. PROPRIETES RHEOLOGIQUES DES SOLUTIONS MODELE

Afin de mieux comprendre le comportement rhéologique des mix et les effets de la formulation, nous avons d'abord étudié la rhéologie de solutions simples contenant un épaississant et une protéine, et éventuellement d'autres ingrédients que l'on retrouve dans les mix. Les facteurs étudiés sont le type et la concentration de protéine, le type et la concentration de stabilisant, ainsi que la contribution du sucre et des émulsifiants. Ces facteurs sont donc étudiés en absence de phase dispersée (matière grasse), c'est-à-dire que nous avons caractérisé des solutions colloïdales —pouvant ressembler à la phase continue du mix— et non pas des émulsions comme le mix. L'ensemble des données expérimentales issues de la caractérisation rhéologique des solutions est présenté en Annexe (E).

#### 1.1. EFFET DU TYPE ET DE LA CONCENTRATION DE PROTEINE

Les trois "types" de protéine étudiés sont la caséine, les protéines de lait et les protéines du blanc d'œuf. Les protéines jouent principalement le rôle d'agents moussants dans les solutions étudiées. Elles se trouvent, dans ces solutions, en concentrations modérées, variant entre 0,9% et 4,3%. La concentration de 4,3% correspond aux solutions de lait en poudre —celle-ci étant la source de protéine— et équivaut à la concentration de protéine que l'on retrouve dans les mix.

Dans le cas du blanc d'œuf, la concentration est de 1,7%, ce qui correspond à peu près à sa solubilité à 4°C. Pas ou peu de différences sont notées entre les propriétés rhéologiques des solutions modèle à concentration de stabilisant égale, car les protéines contribuent peu à la viscosité ou à la structure de la solution. Ceci est illustré sur la Figure III-1. Toutefois, les solutions de lait en poudre présentent une viscosité légèrement plus élevée car cet ingrédient ne

contient que 37% de protéines de lait, qui sont accompagnées de 60% de sels et lactose, ce qui fait que les solides totaux de ces solutions étaient toujours plus élevés par rapport aux autres solutions (Figure III-2).

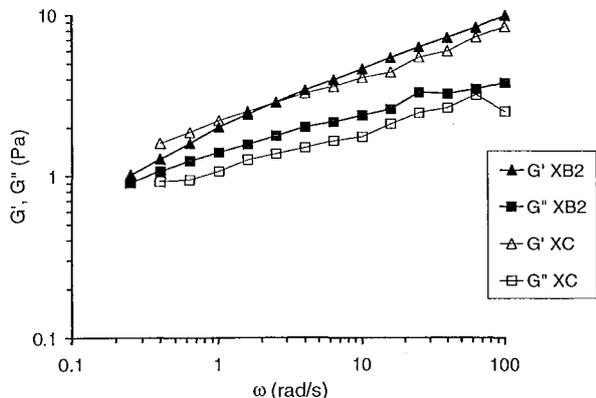


Figure III-1. Spectres mécaniques des solutions XB2 et XC,  $\gamma=1\%$ .

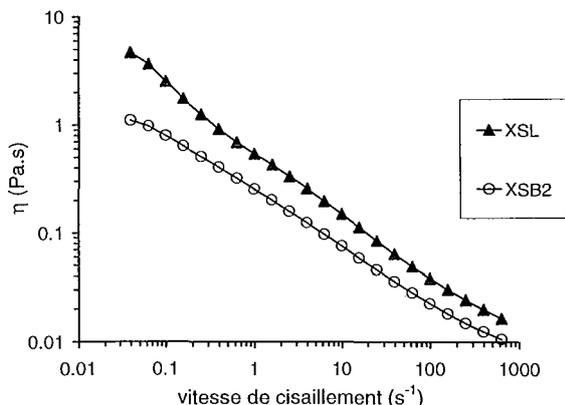


Figure III-2. Rhéogrammes des solutions XSL et XSB2 à 4°C.

### 1.2. EFFET DU TYPE ET DE LA CONCENTRATION DE STABILISANT

La gomme guar et la gomme xanthane déterminent la rhéologie des solutions et sont donc responsables de leur caractère rhéofluidifiant. En absence de gomme, les solutions sont pratiquement newtoniennes et très peu visqueuses (solutions S et SL, Figure III-3). Les concentrations de stabilisant utilisées varient entre 0,15% et 0,5%, afin d'obtenir des viscosités proches de celles des mix. Le guar donne un effet de rhéofluidification à vitesse de cisaillement supérieure à  $1\text{ s}^{-1}$  (ce qui se traduit par des valeurs de l'indice d'écoulement  $n$  compris entre 0,5 et 0,8) et présente un plateau newtonien en dessous de cette vitesse de cisaillement. Les solutions de xanthane sont rhéofluidifiantes sur toute la plage de cisaillement étudiée (de 0,02 à  $1000\text{ s}^{-1}$ , voir Figure III-4).

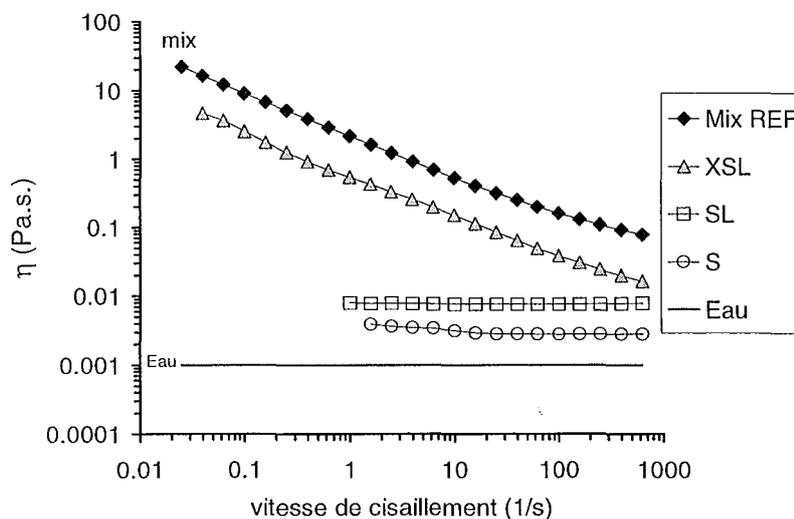


Figure III-3. Evolution de la viscosité en fonction de la composition

Le xanthane a plus de capacité à augmenter la viscosité que le guar, en raison de sa structure en hélices enchevêtrées. La gomme guar, quant à elle, tend à former des pelotes statistiques compactes ("stiffened random coils") avec relativement peu d'interactions entre elles, d'où le large plateau Newtonien à faible vitesse de cisaillement (Lapasin, 1995; Pal, 1996). A vitesses de cisaillement plus élevées (supérieures à  $10 \text{ s}^{-1}$ ) la viscosité apparente d'une solution de guar à 0,45% est la même que celle d'une solution de xanthane à 0,3%. En d'autres mots, il faut 50% de guar en plus par rapport au xanthane pour avoir une même viscosité, à des vitesses de cisaillement de procédé (comme le foisonnement) *i. e.* supérieures à  $100 \text{ s}^{-1}$ .

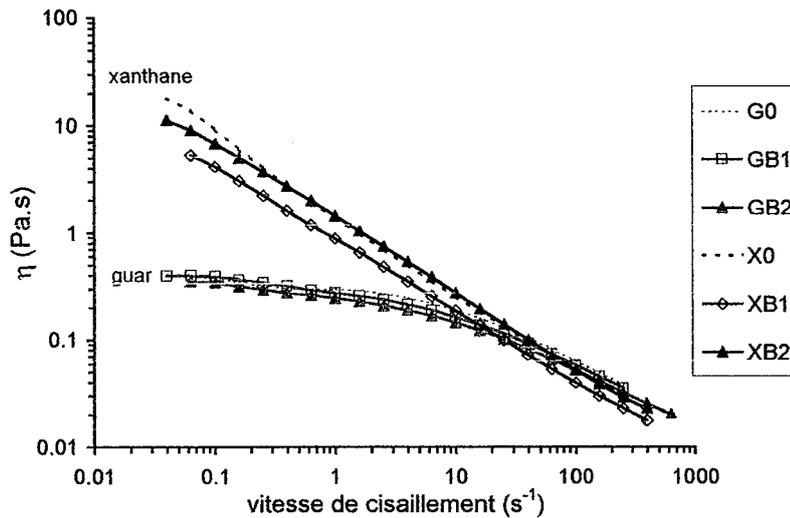


Figure III-4. Rhéogrammes de solutions de guar et de xanthane

Ces différences structurelles entre le guar et le xanthane sont aussi révélées par les spectres mécaniques des solutions. Le xanthane rend une structure dite de gel faible ("gel like"), indiquée par des modules viscoélastiques peu dépendants de la fréquence et par  $G'$  toujours supérieur à  $G''$ , du moins pour des concentrations supérieures à 0,15%. L'effet "structurant" se manifeste mieux à des concentrations supérieures, de 0,25% et 0,3%, comme le montrent les Figures III-5 et III-6. Les solutions de guar sont quant à elles à prédominance visqueuse, avec

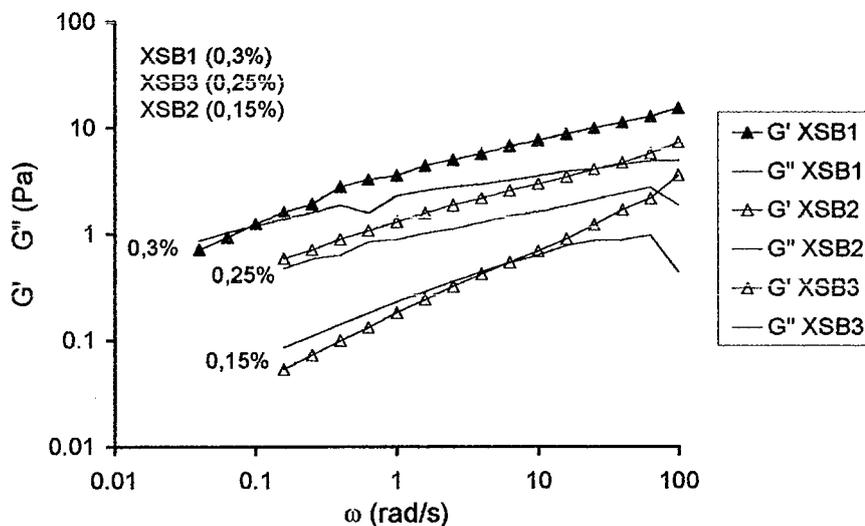


Figure III-5. Spectres mécaniques des solutions XSB1, XSB2 et XSB3 à  $\gamma=1\%$

des modules plus faibles par rapport au xanthane (Figures III-7 et III-8); ces différences ont déjà été observées en détail par d'autres auteurs (Pal, 1996; Schorsch et al. 1997).

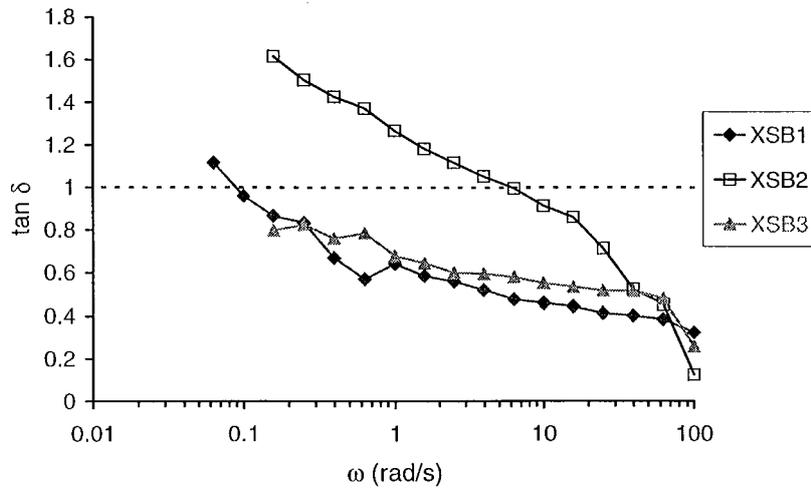


Figure III-6. Tan  $\delta$  en fonction de la fréquence, des solutions XSB1, XSB2 et XSB3.

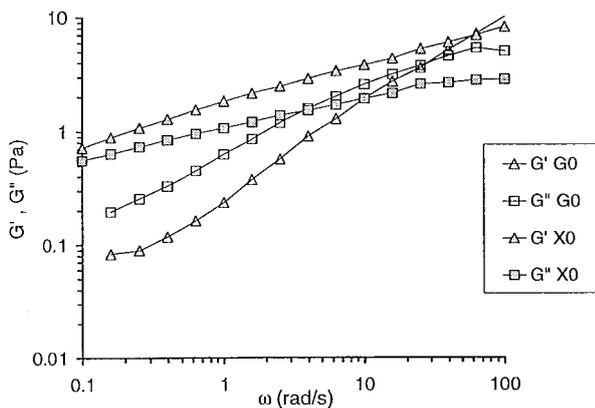


Figure III-7. Spectres mécaniques de solutions de stabilisant seul G0 (0,45% de guar) et X0 (0,3% de xanthane).

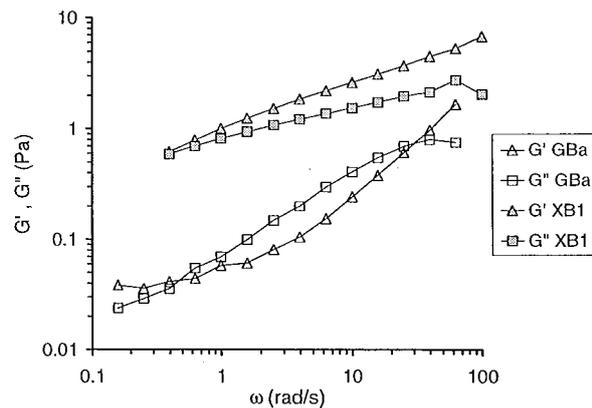


Figure III-8. Spectres mécaniques de solutions stabilisant (0,25%) + blanc d'œuf (1,7%).

### 1.3. EFFETS DU SUCRE ET DES EMULSIFIANTS

Le saccharose à concentration de 15%, concentration des mix préparés au laboratoire, apporte un léger épaissement aux solutions sans en modifier sensiblement ni l'indice d'écoulement (voir Annexe E) ni la viscoélasticité; autrement dit, elles ne modifient pas leur structure (Figure III-9). Les solutions de saccharose seule et de saccharose + protéines de lait restent en effet newtoniennes (voir Figure III-3).

Les émulsifiants semblent avoir un léger effet sur la structure des solutions de xanthane (Figure III-10), probablement par des interactions émulsifiant-stabilisant dans la solution XSLTM. Des

interactions entre les émulsifiants et les protéines de lait conduisant à une modification rhéologique sont peu probables puisque nous n'avons pas noté de différence notable entre la viscoélasticité des solutions SL et SLTM (voir Annexe E).

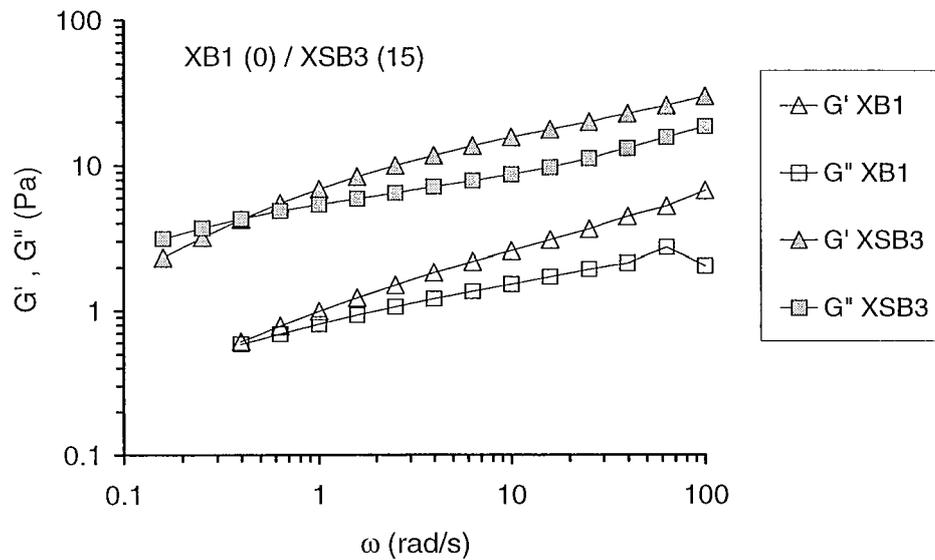


Figure III-9. Spectres mécaniques des solutions XB1 et XSB3,  $\gamma=1\%$ .

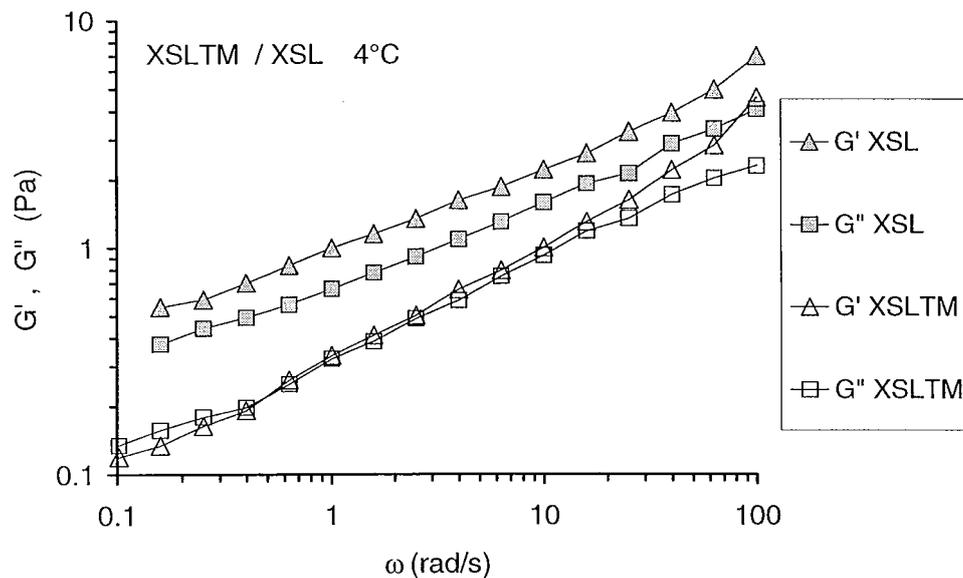


Figure III-10. Spectres mécaniques des solutions XSL et XSLTM,  $\gamma=1\%$ .

## 2. PROPRIETES RHEOLOGIQUES DES MIX

Le mix est une émulsion huile dans eau de 12% de globules gras de diamètre typique de  $1\mu\text{m}$  (Marshall et Arbuckle, 1996). Il s'agit d'un fluide non-newtonien et rhéofluidifiant (voir Figure III-11). Les courbes d'écoulement peuvent correspondre au modèle de loi de puissance (eq. III-1), et dans certains cas de façon plus exacte au modèle de Sisko (eq. III-2, Barnes et al.1989), comme le montre la Figure III-11.

Loi de puissance: 
$$\eta_{mix} = k\dot{\gamma}^{n-1} \quad (\text{III-1})$$

Modèle de Sisko: 
$$\eta_{mix} = \eta_{\infty} + k\dot{\gamma}^{n-1} \quad (\text{III-2})$$

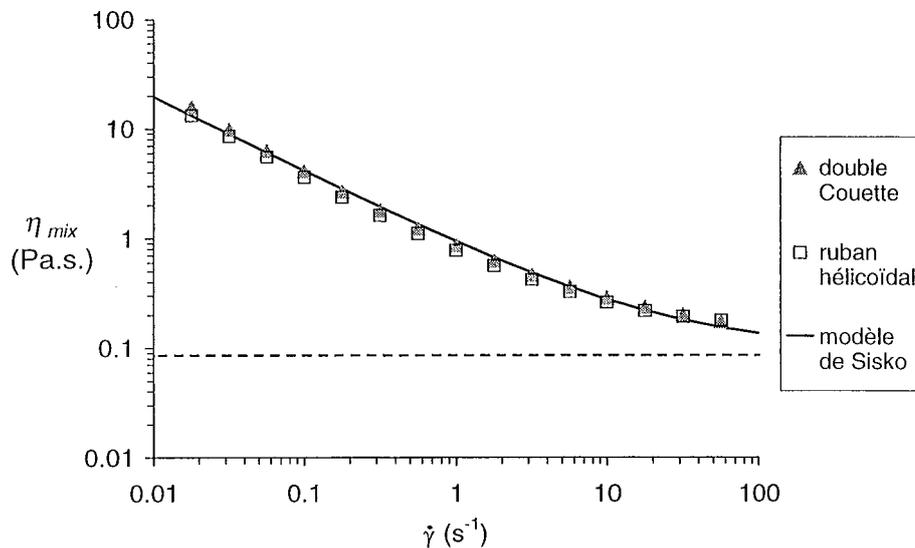


Figure III-11. – Balayage en vitesse de déformation de mix GT2 fabriqué au laboratoire à 4°C. Les paramètres du modèle de Sisko sont :  $\eta_{\infty} = 0.10$  Pa.s.,  $k = 0.851$  Pa.s.<sup>n</sup> et  $n = 0.32$ .

Nous pouvons constater que les mesures faites dans le rhéo-réacteur sont comparables aux résultats obtenus avec une géométrie conventionnelle. Les indices de consistance et d'écoulement de tous les mix étudiés sont listés dans le Tableau III-1.

### 2.1. EFFET DE LA PRESSION D'HOMOGENEISATION SUR LA RHEOLOGIE DES MIX

Nous avons étudié l'effet de la pression d'homogénéisation sur les propriétés rhéologiques des mix. Ce traitement mécanique a comme but (et effet) principal de diminuer la taille des globules gras. Ceux-ci se trouvent dilués car leur concentration massique est de seulement 12%. Par conséquent, la variation de la pression d'homogénéisation, *i.e.* la variation de la taille

Tableau III-1. Indices de consistance  $k$  et d'écoulement  $n$  des mix (l'erreur expérimentale se situe entre 5 et 10% et pour les mix avec du guar ces paramètres sont calculés sur la zone de rhéofluidification).

Mix	$k$ (Pa.s <sup>n</sup> )	$n$
MK	0,212	0,66
TH1	0,312	0,74
TH2	0,436	0,66
G	0,399	0,57
GT1	0,493	0,53
GT2	0,877	0,47
GT3	3,295	0,42
GTM	0,757	0,50
REF	3,240	0,41
X	3,630	0,57
XM	1,860	0,44
XT	1,330	0,46
XTM3	0,957	0,47
T	0,064	0,90

des globules gras, ne devrait pas avoir une influence majeure sur la rhéologie des mix. Nous avons constaté, en effet, seulement de faibles variations des propriétés rhéologiques des mix en fonction de la pression d'homogénéisation. De plus, ces variations dépendent sensiblement de la présence d'émulsifiants, et peuvent être d'autant plus importantes que la taille des globules gras change.

Considérons les mix contenant du xanthane et du Tween 80. Ces mix se sont montrés "rhéologiquement sensibles" à la pression d'homogénéisation. Par exemple, le mix de Référence (REF) voyait diminuer sa viscosité après un premier passage dans le Microfluidizer et davantage après le deuxième passage (Figure III-12).

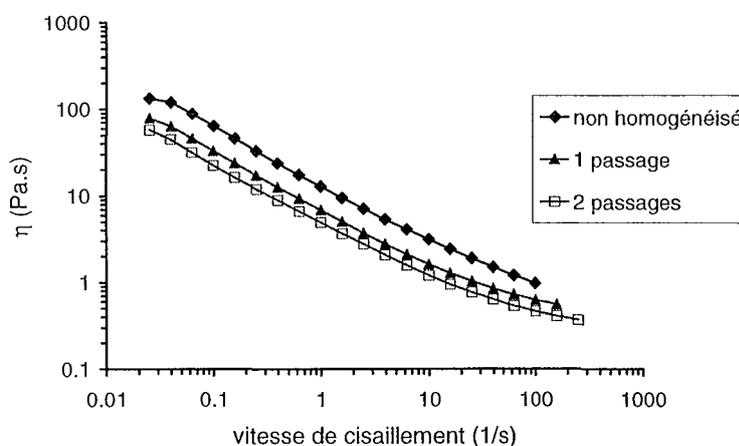


Figure III-12. Courbes d'écoulement du mix REF non homogénéisé, après un passage et après deux passages au Microfluidizer.

Ceci met en évidence la susceptibilité au traitement mécanique des solutions de xanthane, car les mix contenant du guar ne subissaient pas cette diminution de viscosité. De plus, l'effet du Tween 80, non pas sur la taille des globules gras, mais sur le déplacement des protéines se trouvant initialement à leur surface, et leur migration vers les interfaces des globules, serait une part de contribution à la diminution de la viscosité du mix. (Schubert, 2000).

Nous avons observé le phénomène inverse avec le mix X sans émulsifiant, c'est-à-dire une augmentation de la viscosité après un passage à 18 MPa. Or un deuxième passage à 6 MPa redonnait au mix la viscosité initiale, avant homogénéisation (Figure III-13). L'homogénéisation dans le Microfluidizer est un traitement mécanique assez sévère et peut conduire à la coalescence des globules s'il n'y a pas assez d'émulsifiants présents pour les stabiliser, voire leur barattage, ce qui dans le cas du mix X était visible à l'œil nu. Encore une fois, cette variation de viscosité se manifestait pour le mix avec du xanthane mais pas avec le mix stabilisé avec du guar. Nous en concluons que la gomme xanthane est un biopolymère sensible aux traitements mécaniques, ce qui a déjà été constaté par d'autres auteurs (Laneuville et al., 2000) et qui de plus peut présenter des interactions faibles avec des émulsifiants (préférentiellement de type polysorbate) ou avec la phase dispersée de l'émulsion.

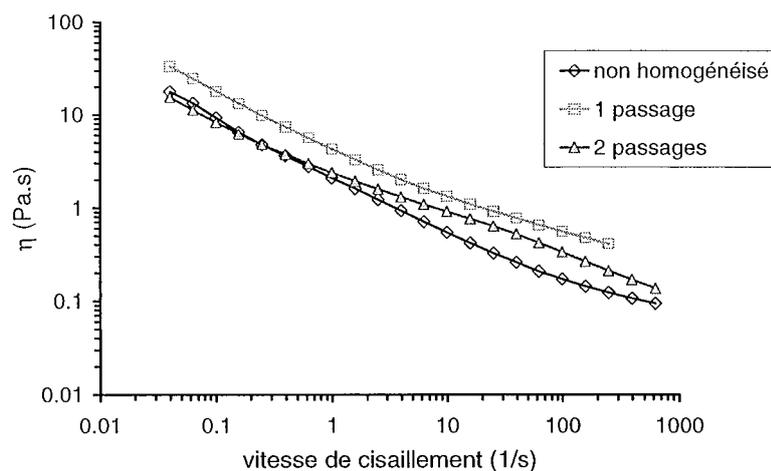


Figure III-13. Rhéogrammes du mix X non homogénéisé, après 1 passage et 2 passages au Microfluidizer.

Les mix contenant de la gomme guar et les mix ne contenant pas de Tween (comme le mix XM) ne présentaient pas, ou très peu, de changements de viscosité après homogénéisation.

Schmidt et Smith (1989), cherchant à s'affranchir de l'utilisation d'émulsifiants dans une formulation de mix, ont proposé d'employer des hautes pressions d'homogénéisation (entre 14 et 28 MPa) pour obtenir un mix avec des tailles de globules gras similaires aux tailles dans un mix avec émulsifiant homogénéisé à des pressions utilisées couramment. Contrairement à nos résultats, ils observèrent qu'en absence d'émulsifiant les hautes pressions produisaient un mix de plus faible viscosité —et avec des globules plus petits— par rapport à leur mix de référence. Ceci est dû essentiellement à une formulation de leur mix différente en stabilisants, qui était

pour eux un mélange de gomme de guar, gomme de caroube et de carboxyméthylcellulose à 0,25%. Les différences de viscosité s'expliqueraient d'après eux par une "résistance interne" diminuée lorsque les globules gras sont plus petits.

## 2.2. EFFETS DES EMULSIFIANTS SUR LES PROPRIETES RHEOLOGIQUES DES MIX

A priori, les émulsifiants, contrairement aux stabilisants, ne devraient pas modifier de façon importante la rhéologie des mix puisqu'ils sont ajoutés en faibles quantités, tout au plus 0,2%. Cependant, ils peuvent agir indirectement sur la rhéologie des émulsions. Il a été observé pour des émulsions « simples » (huile – eau – émulsifiant) que l'augmentation de la concentration d'émulsifiant conduit à l'augmentation de la viscosité de l'émulsion (Renouf, 2000). Le mix est une émulsion plutôt complexe où la phase continue contient un polymère épaississant et où la phase lipidique est stabilisée par des protéines ainsi que par des émulsifiants, tous deux en compétition pour l'interface. Dans ce cas, la viscosité du « *bulk* » peut varier en raison de certains phénomènes interfaciaux dus à cette compétition.

Nous avons exposé dans le premier chapitre la faculté des émulsifiants de HLB élevé et bas poids moléculaire, comme le Tween 80, à déplacer les protéines de l'interface des globules gras et y prendre leur place. D'un point de vue rhéologique, cela a pour conséquence une légère chute de viscosité (Figure III-14), qui peut s'expliquer de deux façons:

- Premièrement, ces protéines restituées à la phase continue et détachées des globules ne participeraient plus au réseau globule-protéine-globule, comme l'illustre la Figure III-16.
- Deuxièmement, le recouvrement des globules par le Tween 80 diminue la viscosité interfaciale entre la matière grasse et la phase aqueuse (Goff, 1997b) ce qui peut se répercuter sur la viscosité de cisaillement (*shear viscosity*). Cet effet sur la viscosité est modéré ou négligeable lorsque l'émulsifiant est de type monoglycéride.

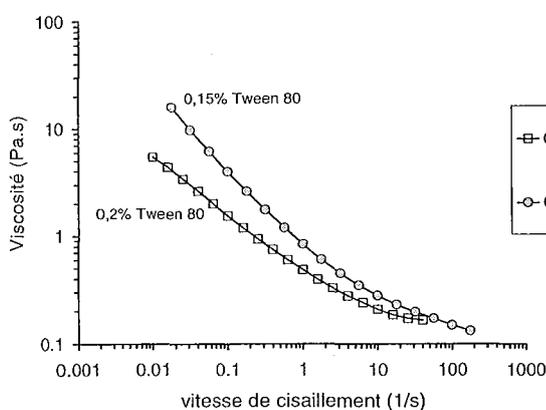


Figure III-14. Courbes d'écoulement des mix GT1 et GT2.

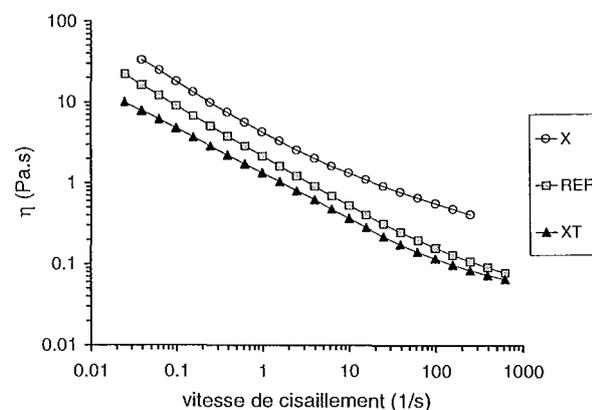


Figure III-15. Rhéogrammes des mix X, REF et XT

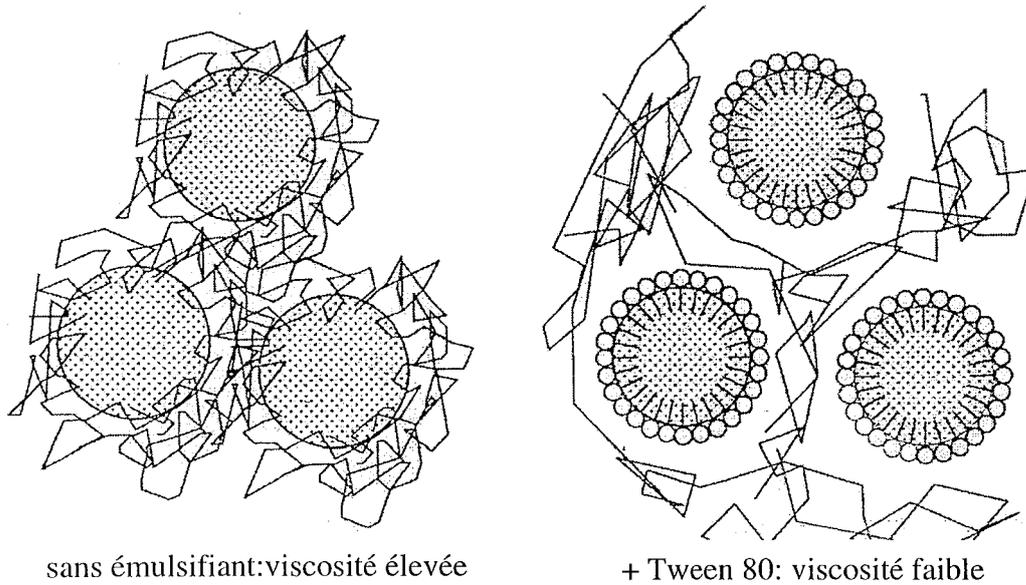
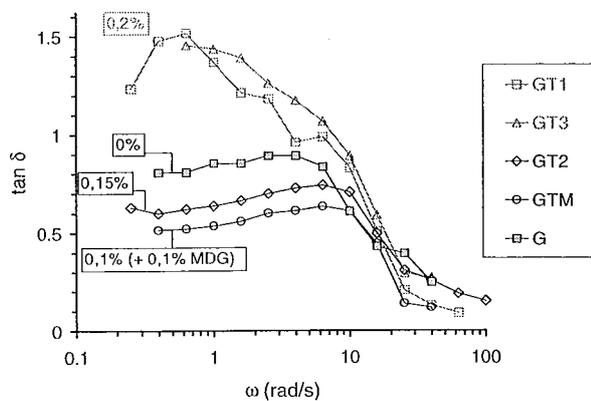
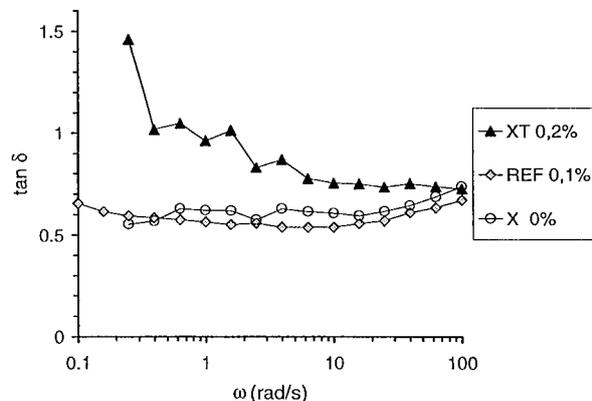


Figure III-16. Effet du Tween 80 sur la structure et la rhéologie du mix.

Nous avons systématiquement observé qu'entre des mix ne différant entre eux que par la concentration d'émulsifiant, celui qui avait la concentration la plus élevée en Tween 80 avait la viscosité plus faible, et la présence de Monoglycérides (MG) ne semble pas avoir une influence majeure sur la viscosité des mix. Par exemple, le mix GT1 avec 0,2% de Tween 80 présente une viscosité plus faible que le mix GT2 avec 0,15% de Tween 80 (Figure III-14). Il en est de même pour les mix avec du xanthane à concentration égale: le mix XT avec 0,2% de Tween 80 est moins visqueux que le mix REF avec 0,1% de Tween 80 et 0,1% de MG, lui même moins visqueux que le mix X sans émulsifiant (Figure III-15).

Le Tween 80 à une concentration de 0,2% changerait apparemment la structure des mix. Cette concentration est probablement proche de la concentration micellaire critique. La structure des mix pourrait donc être légèrement modifiée par la formation de micelles de Tween 80 qui atténueraient le caractère élastique à basses fréquences de déformation (Figures III-17 et III-18)


 Figure III-17. Tan  $\delta$  vs. fréquence, mix stabilisés avec du guar.

 Figure III-18. Tan  $\delta$  vs. fréquence, mix stabilisés avec du xanthane.

### 2.3. EFFET DES STABILISANTS SUR LES PROPRIETES RHEOLOGIQUES DES MIX

Le comportement rhéologique du mix est fortement déterminé par le type et la concentration de stabilisant. En absence de celui-ci, le mix est un fluide pratiquement Newtonien (mix T, Figure III-19), ce qui prouve que le caractère rhéofluidifiant des mix stabilisés ne s'explique pas par le fait qu'il s'agisse d'une émulsion. Effectivement, le mix est une émulsion relativement diluée, avec seulement 12% de phase dispersée (valeur maximale par rapport aux produits du commerce qui en contiennent autour de 10%), donc les globules gras sont sphériques et interagissent peu entre eux. L'effet épaississant des polysaccharides utilisés est considérable, puisque par rapport au mix non stabilisé et si on considère une vitesse de cisaillement de  $1 \text{ s}^{-1}$ , l'ajout de 0,15% de guar multiplie la viscosité par 10 et l'ajout de 0,15% de xanthane multiplie la viscosité environ par 30 !

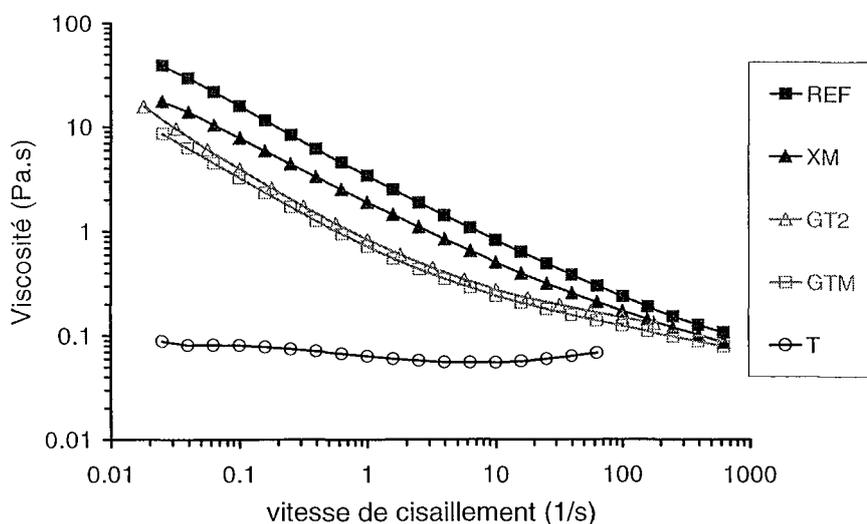


Figure III-19. Rhéogrammes de quelques mix stabilisés avec du xanthane (REF et XM), avec du guar (GT2 et GTM) et non stabilisé (T).

Le profil des courbes d'écoulement et des spectres mécaniques des mix stabilisés est similaire à celui d'une solution aqueuse du polymère stabilisant seul, les mix contenant du xanthane ont un caractère rhéofluidifiant marqué ( $n \leq 0,5$ ), leurs rhéogrammes s'ajustent bien à la loi de puissance (Figure III-19) et les spectres mécaniques montrent bien le caractère élastique typique des solutions de xanthane, avec une structure dite de « gel faible », où  $G'$  est toujours supérieur à  $G''$  et les deux modules sont faiblement dépendants de la fréquence (dans la fenêtre de fréquences étudiée, voir Figure III-20).

Les mix contenant du guar sont également rhéofluidifiants mais de façon plus modérée comparés aux mix avec du xanthane. Leurs rhéogrammes suivent aussi le même profil qu'une solution de guar seule à concentration égale (Pal, 1996). Ces rhéogrammes s'ajustent bien au

modèle de Sisko, car les viscosités apparentes des solutions de guar tendent vers un plateau newtonien à des vitesses de cisaillement élevées, supérieures à  $100 \text{ s}^{-1}$ . La plupart des spectres mécaniques montrent des modules plus dépendants de la fréquence et éventuellement un point de croisement entre  $G'$  et  $G''$  (Figure III-20), mais la structure n'est pas imposée par la gomme guar. Celle-ci, seule en solution, confère en effet un caractère viscoélastique marqué, alors que les mix avec du guar sont plutôt structurés mais restent après tout à prédominance visqueuse ( $\tan \delta \geq 1$ , voir Figure III-21).

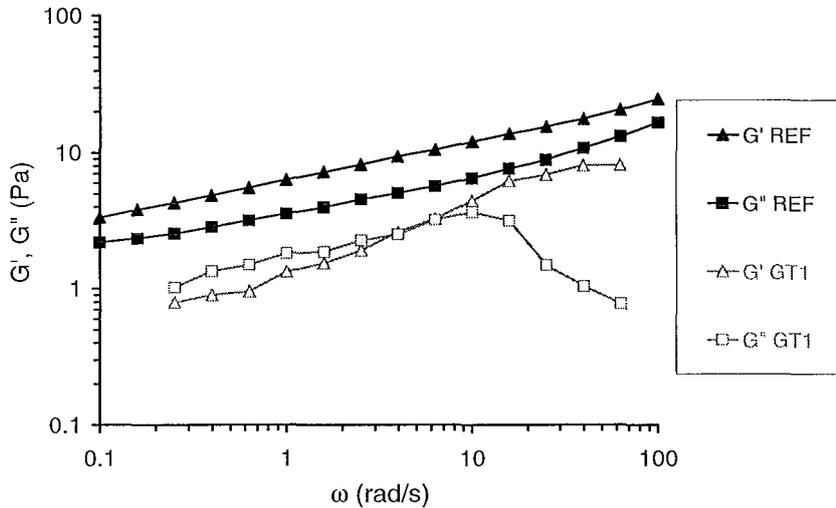


Figure III-20. Exemple de spectres mécaniques, mix REF avec 0,15% de xanthane, et mix GT1 avec 0,15% de guar.

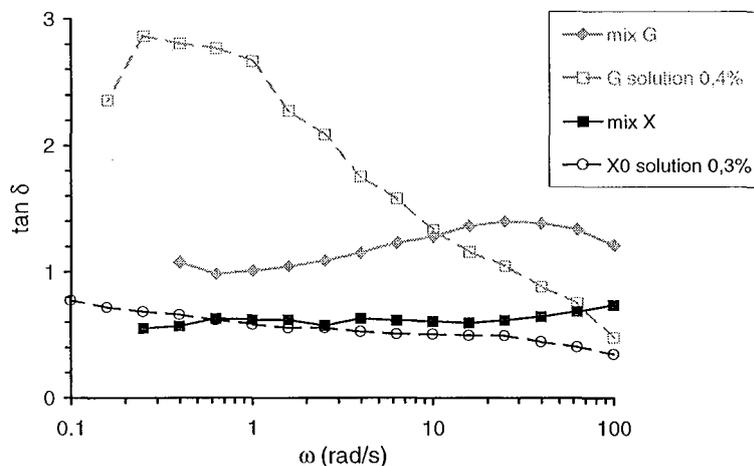


Figure III-21.  $\tan \delta$  vs. fréquence pour les mix G et X (sans émulsifiant) et pour des solutions aqueuses de stabilisant seul.

On sait que la gomme xanthane donne plus de viscosité à une solution que la gomme guar à concentration égale (Lapasin, 1995), c'est pourquoi les mix avec du guar sont dans l'ensemble moins visqueux que les mix avec du xanthane. Cette observation est valable également pour les modules viscoélastiques, plus importants pour les mix avec du xanthane. Aussi, une variation de la concentration de stabilisant modifie sensiblement l'indice de consistance  $k$ , mais pas

l'indice d'écoulement  $n$  (Tableau III-2). Le xanthane impose donc son comportement rhéologique au mix, alors que le guar modifie la rhéologie des mix de façon moins marquée.

Tableau III-2. Effet de la concentration de stabilisant sur les paramètres de la loi de puissance.

Stabilisant du mix	concentration de stabilisant (%)	k (Pa.s <sup>n</sup> )	n
Aucun	0	0,064	0,90
Guar	0,15	0,613 ± 0,19	0,52 ± 0,03
Guar	0,20	3,295	0,42
Xanthane	0,075	0,957	0,47
Xanthane	0,15	2,515 ± 0,9	0,47 ± 0,05

### 3. CONCLUSION

De toute évidence, les épaississants sont quasiment les seuls responsables des propriétés rhéologiques des mix et des solutions modèle, que ce soit en régime permanent ou en régime oscillatoire. Des contributions mineures sont attribuables à des ingrédients secondaires (rhéologiquement parlant) comme le saccharose, la matière grasse ou les émulsifiants. Les mix sont des fluides complexes dont la structure, vue par la fenêtre macroscopique qu'est l'analyse mécanique dynamique à faible amplitude de déformation, est majoritairement déterminée par l'épaississant. Celui-ci donne donc un effet structurant dans la phase continue du mix qui soutient un "réseau faible" d'unités structurales telles que les globules gras émulsionnés. Les propriétés de ce réseau secondaire, gouvernées par des phénomènes d'interface et les interactions entre globules gras, protéines et émulsifiants, peuvent se modifier, justement, par action de ces émulsifiants ou par l'effet mécanique qui crée ce réseau, à savoir l'homogénéisation.

Le chapitre suivant traite du foisonnement des solutions modèle et des mix, et nous montrerons que leur comportement durant ce procédé puis les caractéristiques des mousses sont l'un et l'autre liés aux propriétés rhéologiques des matières premières.

CHAPITRE IV  
FOISONNEMENT

## CHAPITRE IV FOISONNEMENT

Le foisonnement des solutions et des mix a été abordé dans un premier temps de façon purement descriptive, par le biais de l'analyse vidéo, afin de collecter des informations de base sur le comportement des produits lorsqu'ils sont aérés sous agitation. Cette première partie nous permettra ensuite d'aborder le problème d'un point de vue rhéologique. Les facteurs étudiés sont la formulation et les conditions de procédé, essentiellement la vitesse d'agitation.

### 1. VISIONNEMENT DU FOISONNEMENT

Nous avons obtenu pour chaque expérience de foisonnement une série d'images (extraites du film de l'expérience) permettant d'observer qualitativement la qualité de la mousse (taille des bulles) et d'estimer la fraction volumique d'air  $\phi$  (ou le taux de foisonnement) à un temps  $t$  pendant le foisonnement (cf. Annexe G).

A partir de ces images, nous avons déterminé pour chaque produit et chaque condition deux propriétés : la capacité de foisonnement et la stabilité de la mousse.

Nous avons défini **la capacité de foisonnement** comme le temps nécessaire pour atteindre 100% de foisonnement, donc un  $\phi$  de 0,5, et que nous appellerons  $t_{fois}$ .

Pendant le foisonnement, la fraction volumique de gaz dans la mousse  $\phi$  est obtenue directement en notant le volume de mousse sur la graduation de la cuve à l'instant  $t$ , supposant que la mousse soit homogène.

$$\phi = \frac{V_{mousse}(t) - V_0}{V_{mousse}(t)} \quad (IV-1)$$

Nous proposons de caractériser **la stabilité des mousses** obtenues en évaluant un taux de drainage / crémage / coalescence déduit de la hauteur de liquide (phase continue) s'accumulant au fond de la cuve, hauteur qui s'accroît à mesure que celui-ci est drainé en même temps que les bulles remontent à la surface et coalescent. Si l'on considère un volume donné de la cuve (déterminé par une hauteur à partir du fond), la déstabilisation de la mousse se traduit par une diminution avec le temps du taux de foisonnement moyen dans ce volume (Figure IV-1).

Pendant la déstabilisation de la mousse (quand il n'y a plus d'incorporation d'air), dans le volume  $V_0$  la fraction volumique moyenne est calculée à partir de  $H_0$  et  $H_{liq}$  (cf. Annexe G):

$$\phi_{moy} = \frac{H_0 - H_{liq}}{2H_0 - H_{liq}} \quad (IV-2)$$

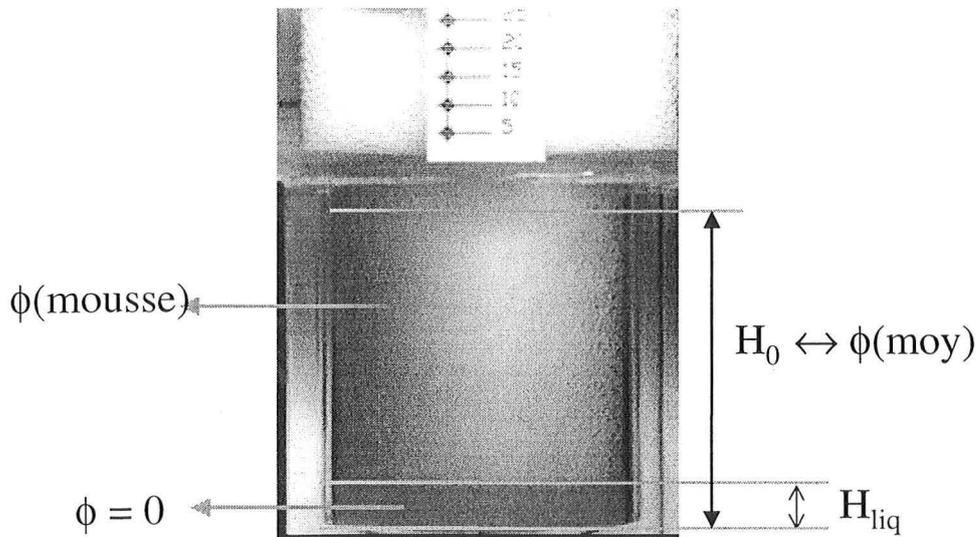


Figure IV-1. Exemple d'image pour l'estimation de la déstabilisation de la mousse à l'instant  $t$ .

Nous avons fixé arbitrairement une fraction volumique moyenne limite ( $\phi_{lim}$ ) de 1/3 (%F = 50%), correspondant à une hauteur de liquide  $H_{liq} = 0,5H_0$ . Cette hauteur de liquide atteinte, la mousse est considérée comme "complètement déstabilisée". Nous avons alors défini un temps de déstabilisation ( $t_{dest}$ ) qui est le temps écoulé entre le moment où l'agitation est arrêtée  $t_3$  –moment où  $\phi_{moy} = 0,5$ – et l'instant où  $\phi_{moy}$  atteint  $\phi_{lim} = 1/3$ . Ce temps étant long pour les mousses très stables, il est calculé par extrapolation. De ce temps, nous avons défini une vitesse de déstabilisation  $v_{dest}$ :

$$v_{dest} = \frac{1}{t_{dest}} \quad (IV-3)$$

L'ensemble des données expérimentales obtenues ( $t_{fois}$ ,  $t_{dest}$ ,  $v_{dest}$ ) pour toutes les solutions et les conditions d'agitation utilisées est présenté en Annexe (E). Nous avons représenté les résultats du foisonnement et de la stabilité des mousses sur un même graphique (Figure IV- 2, par exemple), qui se divise en deux parties:

- (1) Foisonnement: on observe que la fraction volumique  $\phi$ , déterminée via l'équation IV-1, augmente jusqu'à 0,5. Une fois cette valeur de  $\phi$  atteinte, l'injection d'air et l'agitation sont arrêtées, de sorte que la mousse obtenue est laissée au repos.
- (2) Stabilité: les mousses au repos sont instables, et par drainage la phase continue s'accumule au fond de la cuve. Considérant le volume  $V_0$  de la cuve, la fraction volumique est déterminée par l'équation IV-2, et celle-ci diminue avec le temps.

## 1.1. EFFETS DE LA FORMULATION

### 1.1.1. Effets du type et concentration de protéines

Les solutions de caséine ont montré un foisonnement différent selon l'épaississant. Quand celui-ci est du guar, la solution GC ne foisonne ni à 400 ni à 600 tours/min tandis que la solution XC a montré un foisonnement et une stabilité des mousses formées à 400 et 600 tours/minute comparables à la solution de xanthane et de blanc d'oeuf à concentrations égales (solution XB2). Par ailleurs, les protéines de lait (solution XSL) ont conduit à une stabilité de la mousse largement supérieure aux protéines de blanc d'œuf, ce qui est en accord avec les résultats de Britten et Lavoie (1992) qui ont montré que des mousses de solutions de caséine et de protéines de lactosérum sont plus résistantes au drainage que des mousses d'ovalbumine, la protéine majoritaire du blanc d'œuf.

Une augmentation en concentration de protéine de seulement 0,8% (GB3: 0,9%, GB2: 1,7%) conduit logiquement à un foisonnement plus rapide –ce qui a déjà été observé par d'autres auteurs (Carp et al., 1997; Britten et Lavoie, 1992)– mais n'améliore pas significativement la stabilité des mousses, puisque les solutions GB3 et GB2 n'ont pas une viscosité assez élevée (Figure IV-3).

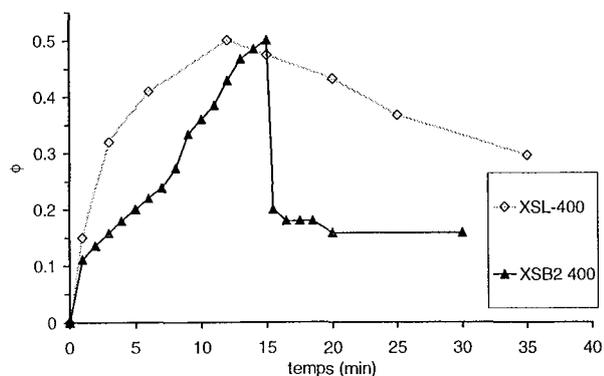


Figure IV- 2. Foisonnement à 400 tours/min et stabilité des mousses, solutions XSL et XSB2.

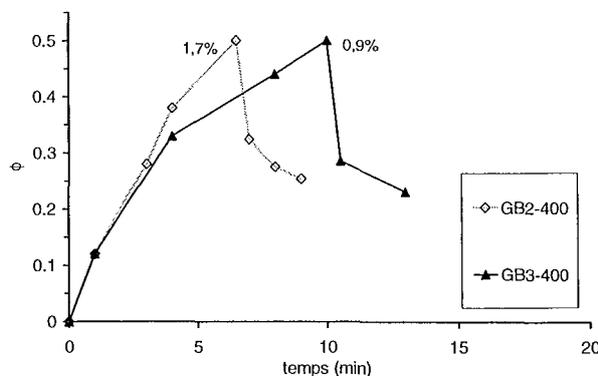


Figure IV-3. Foisonnement à 400 tours/min et stabilité des mousses, solutions GB2 et GB3.

### 1.1.2. Effets du saccharose et des émulsifiants

L'ajout de sucre n'a pas d'effets clairs sur le foisonnement ni sur la stabilité des mousses. Même si le saccharose contribue en partie à une légère augmentation de la viscosité des solutions, nous n'avons pas observé d'amélioration systématique des capacités de foisonnement ou de la stabilité en ajoutant 15% de sucre aux solutions.

Les émulsifiants jouent un rôle ambigu dans la formation des mousses, parfois néfaste, au point d'inhiber complètement le foisonnement des solutions XSLTM, et ce, de façon aléatoire. Leur compétition pour l'interface avec les protéines, couplée à leur relative incapacité de stabiliser complètement les bulles d'air, en sont probablement des raisons. Quand le foisonnement était possible, le temps de foisonnement était plus long en présence d'émulsifiant et qualitativement, les mousses obtenues étaient très instables par rapport aux mousses des solutions XSL, sans émulsifiant. L'étude par analyse d'images était en effet rendue difficile par l'opacité des solutions de lait en poudre.

### 1.1.3. Effets du type et de la concentration de stabilisant

Nous avons vu que les gommages stabilisantes modifient profondément les propriétés rhéologiques des solutions et de ce fait elles déterminent fortement le comportement au foisonnement des solutions. D'une façon générale, nous avons observé que les solutions de guar, moins visqueuses, foisonnent plus rapidement que les solutions de xanthane, plus visqueuses, un exemple est montré dans les Figures IV-4 et IV-5.

Smith et al. (2000) notent que l'addition de stabilisants diminue les capacités de foisonnement de crèmes laitières en avançant que les stabilisants augmentent la résistance au cisaillement et diminuent la capacité d'incorporer l'air pendant le foisonnement. Si en plus la matière première est rhéofluidifiante, comme les solutions de xanthane (avec  $0,3 < n < 0,5$ ) l'agitation, relativement intense, diminue la viscosité apparente, favorisant ainsi la coalescence des bulles pendant la formation de la mousse (Djelveh et al., 1999).

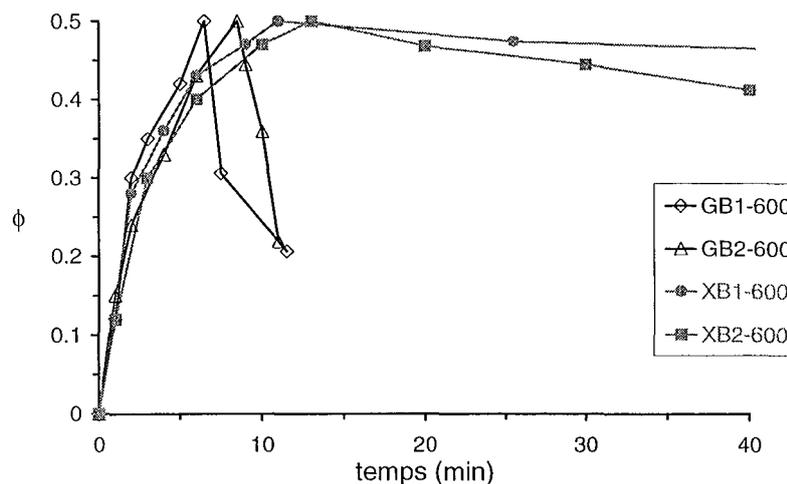


Figure IV-4. Foisonnement à 600 tours/min et stabilité des mousses, solutions GB1,GB2, XB1 et XB2.

La stabilité des mousses est clairement régie par le type et la concentration de stabilisants, en d'autres mots, par la rhéologie de la solution. A concentration équivalente et même à viscosité

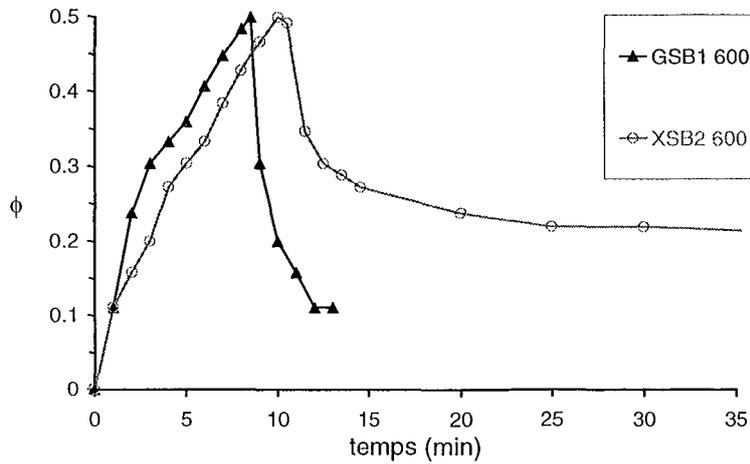


Figure IV-5 Foisonnement à 600 tours/min et stabilité des mousses des solutions GSB1 et XSB2, à 0,15% de stabilisant.

équivalente (indice de consistance équivalent) le xanthane présente une stabilité supérieure (voir Annexe E). Par exemple, la vitesse de déstabilisation des mousses fabriquées à 400 tours/min de GSB2 ( $v_{\text{dest}}=7,28 \cdot 10^{-3}$  1/s,  $k=1,342$  Pa.s<sup>n</sup>) est supérieure à la vitesse de déstabilisation des mousses de XSB1 ( $v_{\text{dest}}=0,42 \cdot 10^{-3}$  1/s,  $k=2,5$  Pa.s<sup>n</sup>), XSB3 ( $v_{\text{dest}}=2,63 \cdot 10^{-3}$  1/s,  $k=1,541$  Pa.s<sup>n</sup>) ou XB2 ( $v_{\text{dest}}=3,17 \cdot 10^{-3}$  1/s,  $k=1,45$  Pa.s<sup>n</sup>), ce qui peut être dû à deux raisons.

L'une est la qualité constatée des mousses des solutions de xanthane, contenant des tailles de bulles plus petites, donc plus stables (Baniel et al., 1997; Djelveh et al., 1995b).

L'autre est la viscosité apparente de la phase continue à de très faibles vitesses de cisaillement, donc par rapport à l'éventuelle vitesse de crémage des bulles, les solutions de xanthane, très rhéofluidifiantes dans une large plage de vitesses de cisaillement, ont une viscosité pouvant être cent fois plus importante que la viscosité des solutions de guar, newtoniennes à faibles vitesses de cisaillement (Pal, 1996), comme le montre la Figure III-4 (Chapitre précédent).

## 1.2. EFFETS DES PROPRIETES RHEOLOGIQUES

Nous venons de montrer que les stabilisants jouent un rôle important pour le foisonnement et la stabilité des mousses, et ce, à l'évidence, grâce à leurs propriétés rhéologiques. Nous avons en effet constaté que les caractéristiques rhéologiques des solutions peuvent servir à prédire la qualité des mousses obtenues. Pour ce qui est de la génération même de la mousse, nous n'avons pas trouvé de lien remarquable entre les propriétés rhéologiques des solutions et le temps de foisonnement, paramètre caractéristique de la capacité de foisonnement.

Concernant la stabilité des mousses, nous avons trouvé de claires relations entre des paramètres rhéologiques tels que l'indice de consistance  $k$ , l'indice d'écoulement  $n$  et le paramètre  $v(\text{dest})$ .

Un indice de consistance élevé favorise la stabilité de la mousse, *i.e.* une vitesse de déstabilisation plus faible (Figure IV-6).

L'indice d'écoulement de la phase continue des mousses est d'importance capitale pour la stabilité. En ce sens, une solution rhéofluidifiante peut être difficile à foisonner, mais une stabilité de la mousse très supérieure est garantie, comme le montre la Figure IV-7.

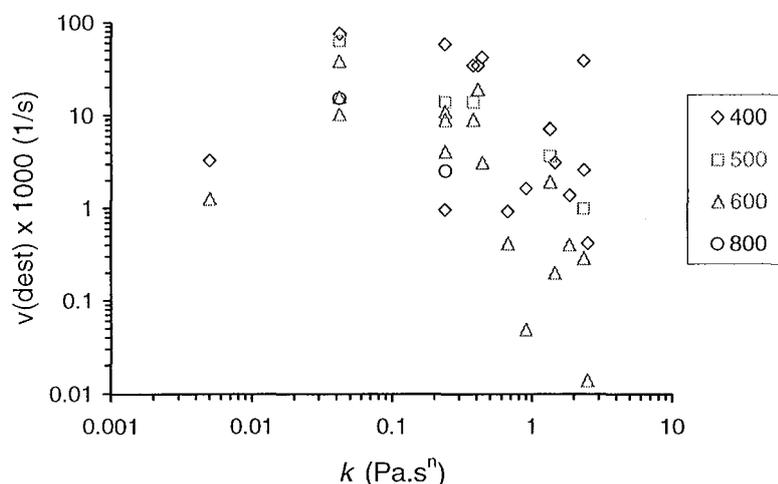


Figure IV-6. Vitesse de déstabilisation des mousses obtenues à vitesses d'agitation comprises entre 400 et 800 tours/min, en fonction de l'indice de consistance  $k$ .

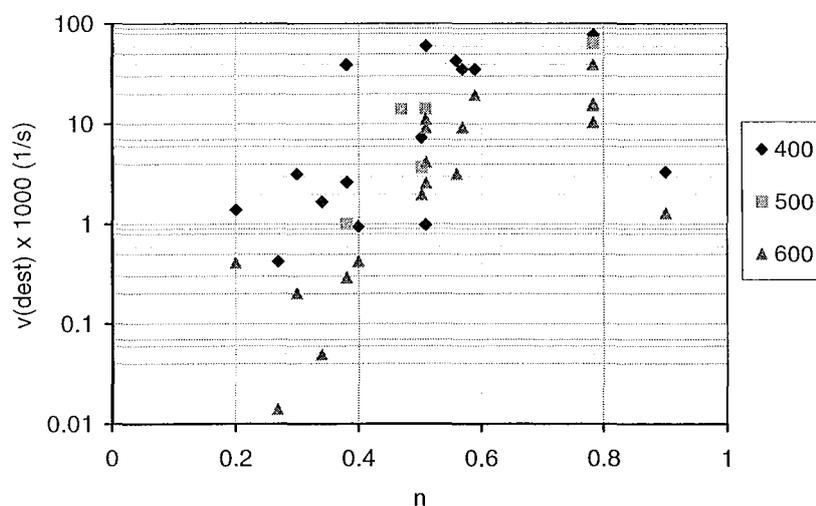


Figure IV-7. Vitesse de déstabilisation en fonction de  $n$ , mousses obtenues à différentes vitesses d'agitation.

### 1.3. EFFETS DES CONDITIONS DE FOISONNEMENT

Dans le but de comparer les résultats obtenus avec la cuve transparente avec ceux obtenus avec le rhéo-réacteur, nous avons mené des expériences de foisonnement en injectant le gaz par la même tige à embout poreux utilisée sur le montage du rhéo-réacteur, mise à deux positions différentes de la cuve: au milieu et au fond. Nous avons vérifié que le système d'injection de

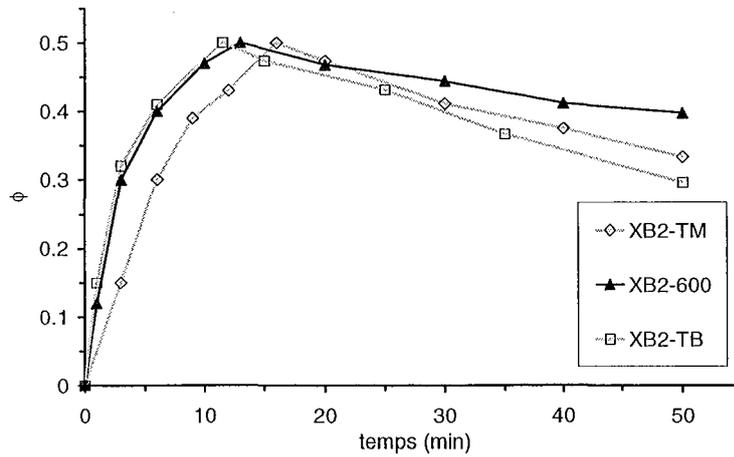


Figure IV-8. Foisonnement à 600 tours/min et stabilité de la mousse, solution XB2. TM: avec tige au milieu. TB: avec tige en bas (au fond)

gaz n'avait pas d'influence significative sur les temps de foisonnement ni sur la stabilité des mousses obtenues (comme le montre la Figure IV-8).

L'éventuelle source de variation provenant de la position de la tige est donc faible, mais pour s'en affranchir nous avons effectué toutes les expériences de foisonnement en injectant le gaz par une pastille poreuse identique à celle qui se trouve au bout de la tige, et qui est située au centre du fond de la cuve.

L'effet de la vitesse d'agitation  $N$  a été étudié sur une plage allant de 400 à 800 tours/min, correspondant aux capacités du rhéo-réacteur (Figure IV-9). Logiquement, les temps de foisonnement diminuent avec la vitesse, mais l'effet n'est pas toujours sensible, car la plage de vitesses étudiée n'est probablement pas assez étendue. Cet effet de la vitesse se manifeste, en outre, différemment en fonction de la formulation des solutions. Visiblement, les solutions

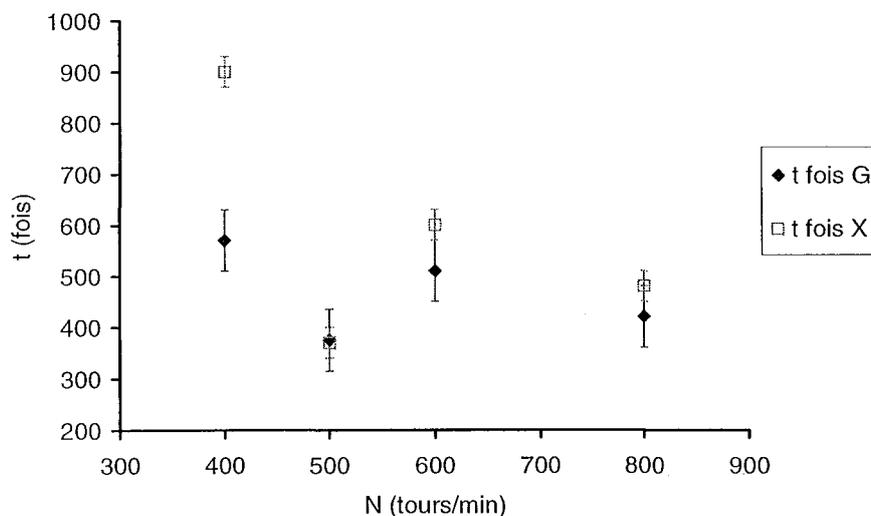


Figure IV-9. Temps de foisonnement en fonction de la vitesse d'agitation appliquée, pour des solutions moussantes avec du xanthane (XSB2) et du guar (GSB1).

avec du xanthane sont plus sensibles à la variation de  $N$ . Ceci montre que le processus dynamique de la formation d'une mousse par agitation est complexe et que son étude doit tenir compte des divers facteurs favorables et défavorables à la dispersion et rétention de bulles d'air, liés à la formulation et aux conditions de procédé. Ce problème, traité par de nombreux chercheurs (Hanselmann et Windhab, 1999; Djelveh et al., 1999 etc.) sur des systèmes spécifiques, est par conséquent abordé de façon très empirique et les résultats observés pour chaque système particulier ne sont pas souvent présentés comme transférables à d'autres produits ou installations.

La stabilité des mousses, plus aisée à étudier, est accrue avec la vitesse d'agitation. Nous avons constaté, comme d'autres auteurs (Rohenkohl et Kohlus, 1999; Djelveh et al. 1999), qu'il peut y avoir une vitesse "critique" au dessous de laquelle les mousses sont grossières et instables ou parfois la mousse ne se formerait pas. Ce cas extrême est précisé par l'expression du nombre de Weber critique, caractéristique des conditions de foisonnement; si ces conditions ne sont pas remplies, le foisonnement ne peut avoir lieu (voir Chapitre I).

L'effet de la vitesse d'agitation sur la stabilité des mousses est essentiellement dû au contrôle de la taille des bulles, celles-ci étant plus petites à plus haute vitesse. Mais encore, la taille des bulles dépend (comme l'indique le nombre de Weber) également de la viscosité de la phase continue. Une viscosité suffisamment élevée, apportée par les stabilisants, peut générer une contrainte de cisaillement suffisante pour casser les bulles même en régime laminaire; alors qu'à faibles viscosités, les vitesses d'agitation doivent se trouver dans la zone du régime turbulent (Hanselmann et Windhab, 1999). Nous présentons dans la Figure IV-10 les vitesses de déstabilisation des mousses fabriquées à partir des solutions GSB1 et XSB2, à concentration égale de saccharose, protéine et stabilisant. Cette figure résume l'effet couplé de l'effet de la nature des stabilisants, de la viscosité et de la vitesse d'agitation.

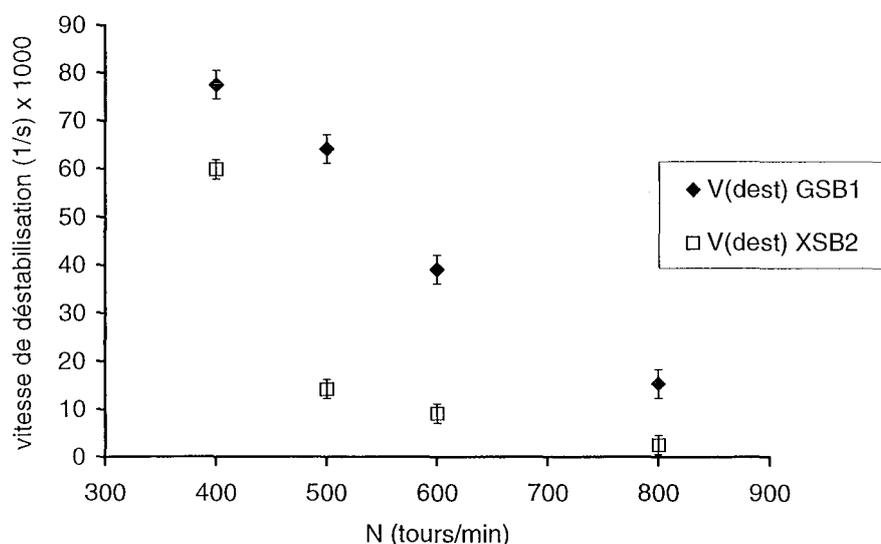


Figure IV-10. Vitesses de déstabilisation de mousses de GSB1 et XSB2, en fonction de la vitesse d'agitation  $N$ .

La solution XSB2, plus visqueuse, donne des mousses plus stables mais une stabilité "maximale" semble être atteinte dès 500 tours/min, correspondant probablement à une taille de bulles minimale, c'est-à-dire que l'augmentation de la vitesse d'agitation serait peu utile. Pour une solution moins visqueuse comme GSB1, la vitesse pour atteindre la stabilité maximale (ou la taille de bulles minimale) est plus importante, et ce, car la dispersion des bulles y est moins efficace. Pour les mêmes conditions d'agitation, les bulles dans la mousse de GSB1 sont donc plus grosses que dans la mousse de XSB2, car on sait que la qualité de la mousse est inversement proportionnelle à la viscosité de la phase continue (Britten et Lavoie, 1992). Des résultats similaires, concernant la stabilité des mousses contenant du stabilisant en fonction de la vitesse d'agitation, ont été obtenus par Hanselmann et Windhab (1999) en générant des mousses dans un système rotor-stator à partir de solutions de protéines de lactosérum et de gomme guar.

#### **1.4. FOISONNEMENT DES MIX DANS LA CUVE TRANSPARENTE**

Nous avons été confrontés aux limites de l'analyse vidéo lorsque nous avons foisonné des mix dans la cuve transparente, ceux-ci étant très opaques. Par conséquent, il était difficile de distinguer les bulles générées par le foisonnement. De ce fait, la qualité des mousses ne pouvait être appréciée, et le suivi de la déstabilisation des mousses, nécessitant l'observation du drainage de la phase continue, n'était pas faisable avec les moyens dont nous disposions, car les zones avec du mix foisonné et avec du mix seul avaient toutes deux le même aspect. Nous ne montrerons donc que quelques résultats illustrant la génération des mousses de mix dans la cuve transparente, dans la section qui suit, où nous aborderons le foisonnement d'un point de vue rhéologique.

#### **1.5. CONCLUSIONS PARTIELLES**

Dans cette première partie de chapitre nous venons d'établir les bases du comportement pendant et après le foisonnement des solutions modèle, en fonction de leur formulation et des conditions de foisonnement. Nous avons vu notamment que les stabilisants sont à l'origine de réponses différentes, car ils sont majoritairement responsables de la rhéologie des solutions. Il est mécaniquement plus facile de disperser du gaz dans des fluides peu visqueux, avec un indice de consistance  $k$  faible et un indice d'écoulement  $n$  élevé. La gomme xanthane, épaississant plus puissant que la gomme guar, conduit à des capacités de foisonnement des solutions moins bonnes, mais en revanche, elle assure une stabilité de la mousse très supérieure. La part de contribution dans le foisonnement d'ingrédients comme les émulsifiants,

que l'on retrouve dans les mix, peut devenir importante; lorsque l'agent moussant est une protéine, les émulsifiants peuvent inhiber le foisonnement.

D'autre part nous avons vérifié l'importance de la vitesse d'agitation pendant le foisonnement, agissant surtout sur la taille des bulles et donc sur la stabilité des mousses, celle-ci étant accrue quand la vitesse d'agitation augmente à partir d'une valeur déterminée. Nous avons montré aussi que cet effet de la vitesse d'agitation est caractéristique pour chaque formulation. Le foisonnement met donc simultanément en jeu des facteurs associés à la formulation et aux conditions de procédé qui sont à prendre en compte lors de son étude.

La partie suivante sera dédiée à l'étude du foisonnement dans le rhéo-réacteur. Nous allons alors montrer comment évolue la rhéologie des solutions modèle et des mix lorsqu'ils sont foisonnés. Connaissant les effets de formulation et des conditions de procédé sur l'évolution de la fraction volumique d'air dans la mousse pendant et après foisonnement, étudiés dans le présent chapitre, nous serons en mesure d'expliquer sur ces bases les changements observés des propriétés rhéologiques.

## 2. FOISONNEMENT DANS LE RHEO-REACTEUR

Nous présentons dans cette partie le foisonnement des solutions modèle et des mix dans le rhéo-réacteur, donc d'un point de vue rhéologique. La rhéologie des fluides est en effet particulièrement modifiée quand de l'air y est dispersé. Le gaz, introduit de façon continue dans le système, fait augmenter son volume par accumulation sous forme de petites bulles, et ceci implique une augmentation de la viscosité du mélange fluide + gaz. Ces changements de la rhéologie sont suivis *in situ* et en **temps réel** en régime permanent et nous verrons comment ces changements, associés à la création d'une mousse, varient en fonction des conditions d'agitation et de la formulation des produits. L'information recueillie pendant le foisonnement est la viscosité de la dispersion fluide + gaz en fonction du temps ou en fonction du volume de gaz fourni au système, ce qui est équivalent puisque chaque expérience se déroule à débit de N<sub>2</sub> constant. Le traçage de la courbe de viscosité en fonction du temps montre donc la progression de la viscosité à mesure que le mix incorpore du gaz. L'outil disperseur étant à la fois l'outil de mesure, chaque viscosité est mesurée à une vitesse de cisaillement effective déterminée. Cette viscosité est donc une viscosité apparente.

Afin de rendre possible la comparaison des viscosités apparentes à différentes vitesses de cisaillement des différents systèmes aérés, tous rhéofluidifiants, nous présentons les courbes de foisonnement en termes d'évolution temporelle de la viscosité spécifique  $\eta_{sp}$ :

$$\eta_{sp} = \frac{\eta(t) - \eta_{mix}}{\eta_{mix}} \quad (IV-4)$$

Deux valeurs caractéristiques, choisies arbitrairement, sont extraites de chaque courbe de foisonnement ( $\eta_{sp}$  vs.  $t$ ):

- $t(1)$ , qui est le temps nécessaire au mix pour atteindre une viscosité spécifique de 1, ce qui est lié à la capacité de foisonnement du mix et
- $\eta_{sp}(300)$ , qui correspond à la viscosité spécifique atteinte au bout de 300 s. de foisonnement, temps relativement court. Cette viscosité spécifique est liée à la vitesse initiale de foisonnement des mix.

Les meilleures performances correspondent donc à des temps  $t(1)$  courts et des viscosités spécifiques  $\eta_{sp}(300)$  élevées. Les résultats expérimentaux pour les solutions et les mix sont reportés en Annexe (E).

## 2.1. FOISONNEMENT EN RHEO-REACTEUR DES FLUIDES MODELE

Nous avons vu que les solutions de protéine sont des produits qui foisonnent bien, surtout en présence d'un épaississant. Les capacités de foisonnement observées avec le montage pour l'acquisition d'images peuvent se traduire en langage rhéologique par une augmentation de viscosité, caractéristique pour chaque solution et chaque condition opératoire. Nous tenterons donc de montrer de quelle façon les changements du taux de foisonnement sont liés aux changements de la rhéologie.

### 2.1.1. Effets de la formulation

L'évolution de la viscosité au cours du foisonnement représente une augmentation du taux de foisonnement du système, et la rapidité de l'augmentation de cette viscosité peut être considérée comme l'image des capacités de foisonnement des solutions. Le lait en poudre a présenté des meilleures performances que le blanc d'oeuf pendant le foisonnement (Figure IV-11). Le type de protéine est donc important et à prendre en compte si le foisonnement des produits doit se faire en un temps court, par exemple dans un foisonneur continu, ou si dans un mix sont utilisés des substituts de lait en poudre et que l'on veut garder ou améliorer les aptitudes à foisonner.

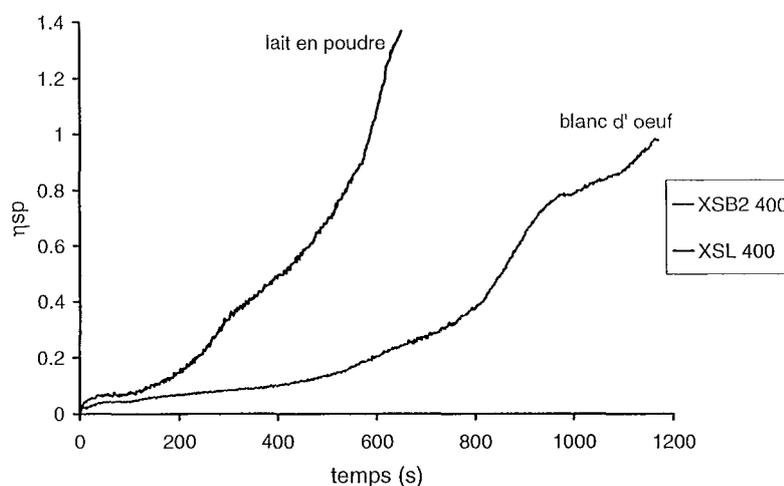


Figure IV-11. Foisonnement des solutions XSB2 et XSL à 400 tours/min.

Contrairement à ce que nous attendions, l'effet de la concentration de stabilisant sur le foisonnement n'a pas donné des résultats consistants. Il semblerait, si l'on observe la Figure IV-12, qu'il est intéressant d'augmenter la concentration de xanthane de 0,25% à 0,3% pour avoir un meilleur foisonnement, mais entre 0,25% et 0,15% aucune différence significative n'est observée. Pour le guar, augmenter de 0,15 à 0,5% sa concentration peut même conduire à un foisonnement plus lent.

L'ajout de 15% de sucre, qui rend les solutions légèrement plus visqueuses, peut diminuer les capacités de foisonnement comme le montre la Figure IV-13.

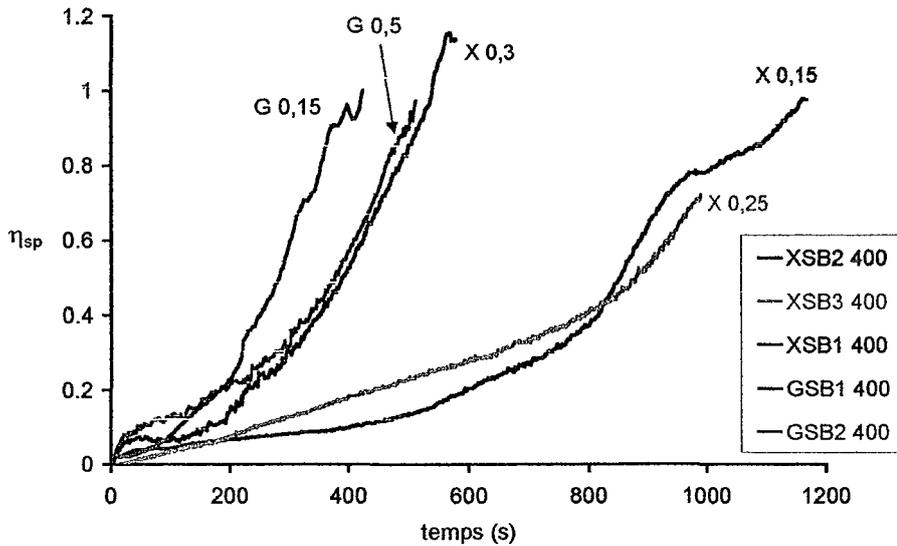


Figure IV- 12. Foisonnement de solutions à 400 tours/min.  
Effet du type et de la concentration de stabilisant.

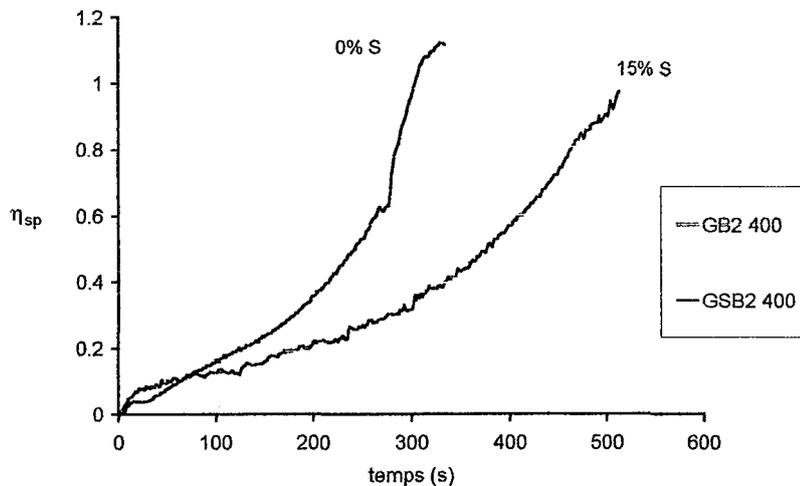


Figure IV-13. Foisonnement de GB2 et GSB2 à 400 tours/min.

### 2.1.2. Effet des propriétés rhéologiques

Nous avons observé que les propriétés rhéologiques des solutions ont une influence sur leurs capacités de foisonnement. De meilleures performances, traduites par un  $t(1)$  court ou un  $\eta_{sp}(300)$  élevé, sont préférentiellement trouvées pour des solutions avec un indice de consistance  $k$  faible (Figure IV-14) et un indice d'écoulement élevé (Figures IV-15 et IV-16).

Considérant la viscoélasticité, les solutions avec un module élastique  $G'$  élevé foisonnent mieux également (Figure IV-17).

Une solution protéine/épaississant avec une formulation réunissant alors ces conditions rhéologiques doit avoir de bonnes aptitudes à foisonner. Or, nous savons que des solutions visqueuses et fortement rhéofluidifiantes présentent une meilleure stabilité de la mousse. Il faudrait alors, selon les souhaits de l'opérateur, choisir une formulation tenant compte des propriétés rhéologiques de la matière première.

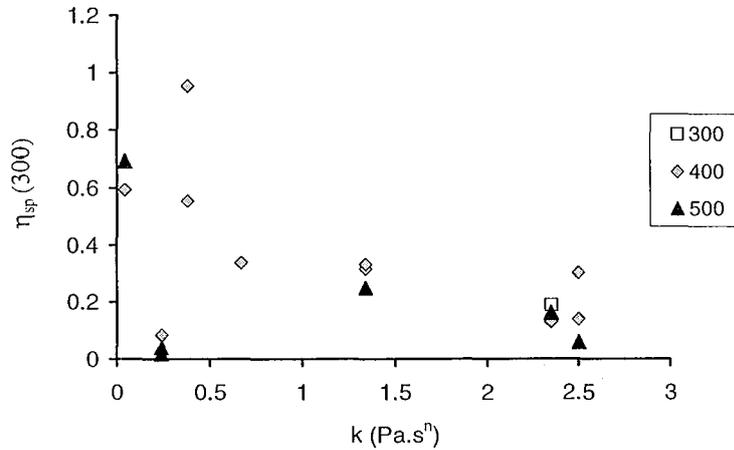


Figure IV-14. Vitesse de foisonnement  $\eta_{sp}(300)$  des solutions en fonction de  $k$ , mobile GR.

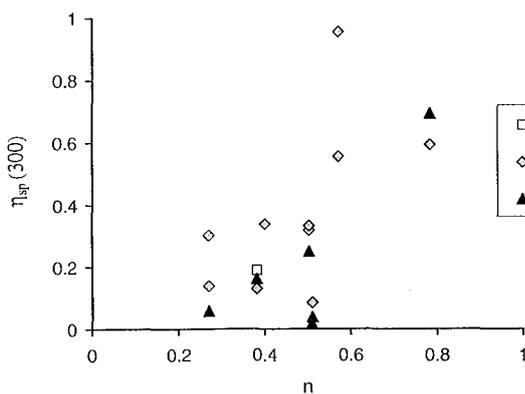


Figure IV-15.  $\eta_{sp}(300)$  des solutions en fonction de  $n$ , mobile GR.

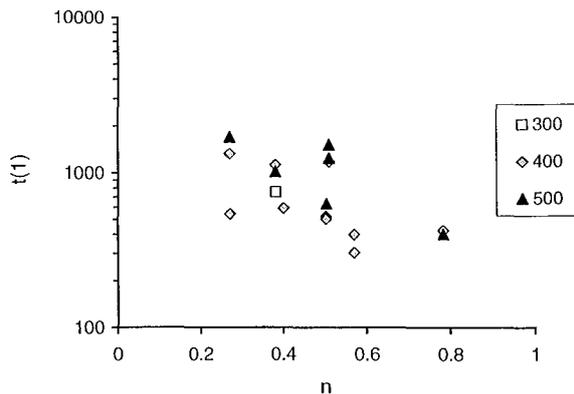


Figure IV-16.  $t(1)$  des solutions en fonction de  $n$ , mobile GR.

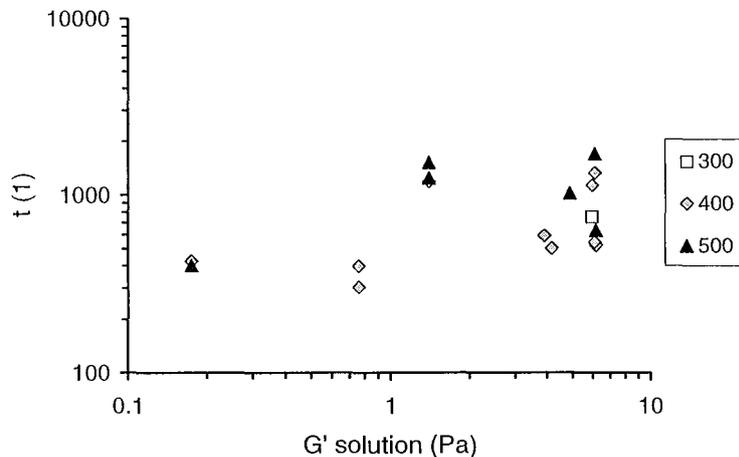


Figure IV-17.  $t(1)$  en fonction du module élastique  $G'$  à  $\omega=10$  rad/s des solutions.

### 2.1.3. Caractérisation rhéologique des mousses

#### Effets de la formulation

Selon la protéine utilisée, les propriétés rhéologiques de la mousse sont différentes. La protéine de lait donne une mousse "peu structurée" par rapport au blanc d'œuf (Figure IV-18), indiquant une structure plus "flexible" avec une meilleure dispersion de bulles (Smith et al., 2000).

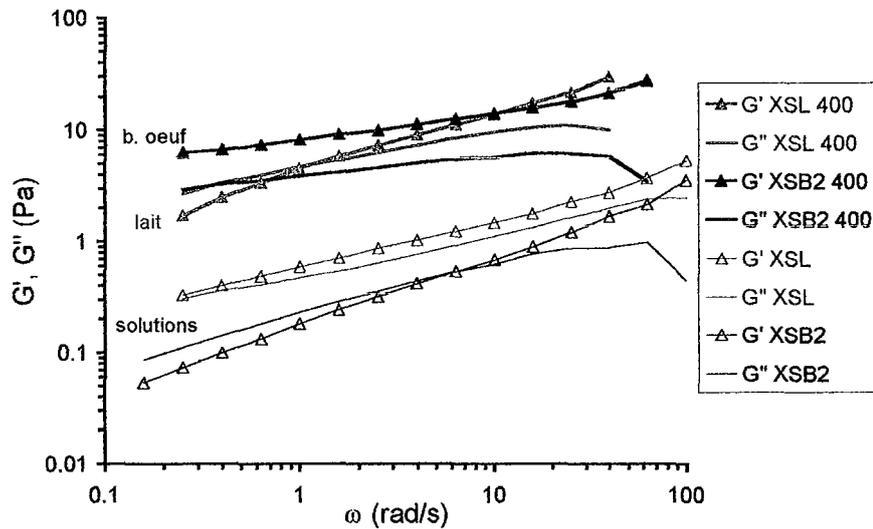


Figure IV-18. Spectres mécaniques des mousses obtenues à 400 tours/min de XSL et XSB2 et des solutions de départ respectives.

Le rapport  $\tan \delta$  entre  $G''$  et  $G'$  illustre bien ces différences de structure entre les mousses de XSL et de XSB2. Ce rapport n'est pas forcément l'image de celui des solutions de départ, puisque la solution XSB2 peu structurée a donné lieu à une mousse structurée, alors que la solution XSL, plus structurée que XSB2, a produit une mousse "peu structurée" comme le montre la Figure IV-19.

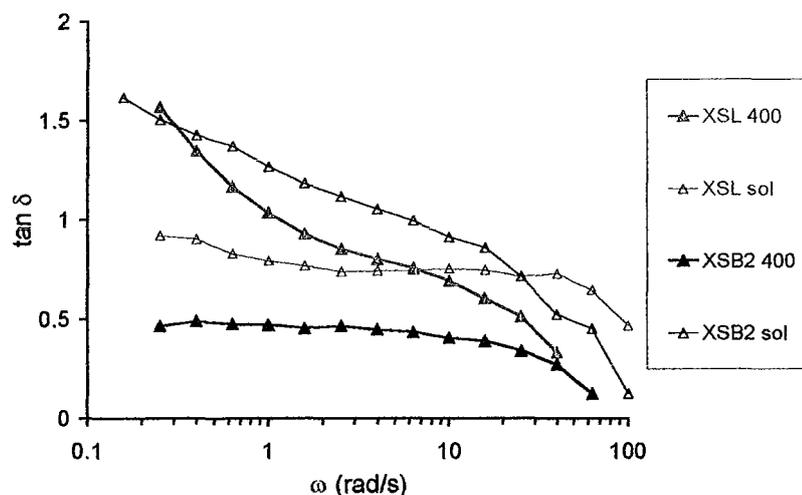


Figure IV-19. Rapport  $\tan \delta$  des mousses obtenues à 400 tours/min de XSL et XSB2 et des solutions de départ respectives.

La concentration de xanthane n'a pas d'effet appréciable sur les spectres mécaniques des mousses. Même si les modules viscoélastiques de la phase continue dépendent fortement de la concentration de stabilisant, la viscoélasticité des mousses est déterminée aussi par la qualité des bulles de gaz, pouvant masquer les propriétés de la phase continue (Figures IV-20 et IV-21). En d'autres mots, la réponse aux sollicitations mécaniques de faible amplitude est gouvernée par les bulles, qui donnent aux mousses un profil d'un milieu structuré. Un exemple clair est illustré par la Figure IV-22 pour une solution de guar, au départ viscoélastique, mais dont la mousse est fortement structurée par les bulles de gaz, probablement de grande taille.

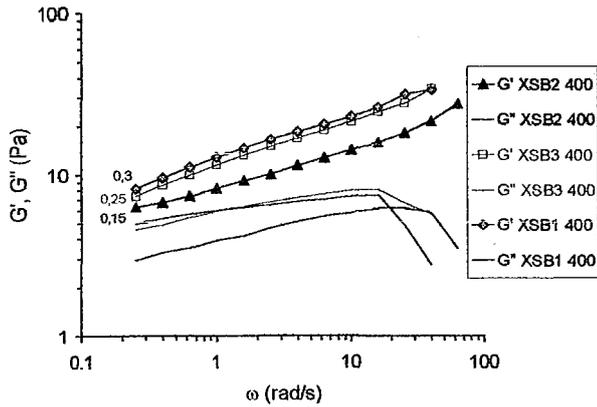


Figure IV-20. Spectres mécaniques des mousses de XSB1, XSB2 et XSB3 à 400 tours/min.

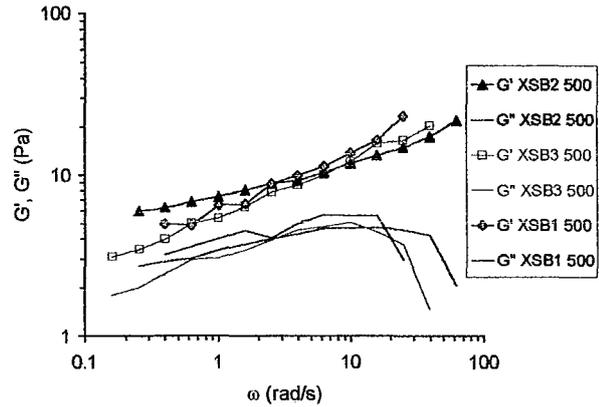


Figure IV-21. Spectres mécaniques des mousses de XSB1, XSB2 et XSB3 à 500 tours/min.

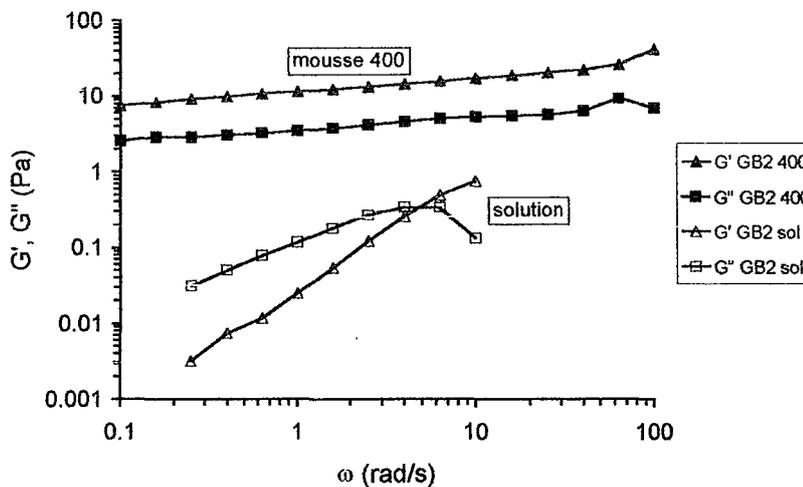


Figure IV-22. Spectres mécaniques de la mousse de GB2 fabriquée à 400 tours/min et de la solution de départ.

Quand l'épaississant est de la gomme de guar, une claire différence est observée entre les mousses avec 0,15% et les mousses avec 0,5% de guar (Figure IV-23 et Figure IV-24). Les mousses avec 0,5% de guar sont nettement moins "structurées". Ceci met en évidence que les tailles des bulles sont différentes quand des produits avec des comportements rhéologiques différents sont foisonnés dans les mêmes conditions. Ces différences de taille de bulles –donc de structure– peuvent donc être détectées par des tests oscillatoires à faible amplitude de

déformation. Manifestement, une bonne dispersion avec de petites bulles, sphériques et écartées les unes des autres, donne lieu à un comportement plus visqueux des mousses, c'est-à-dire à des valeurs plus grandes de  $\tan \delta$  (Figure IV-25).

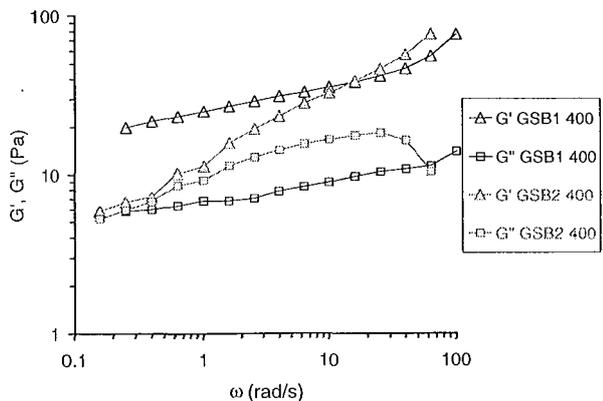


Figure IV-23. Spectres des mousses de GSB1 (0,15% guar) et GSB2 (0,5% guar) obtenues à 400 tours/min.

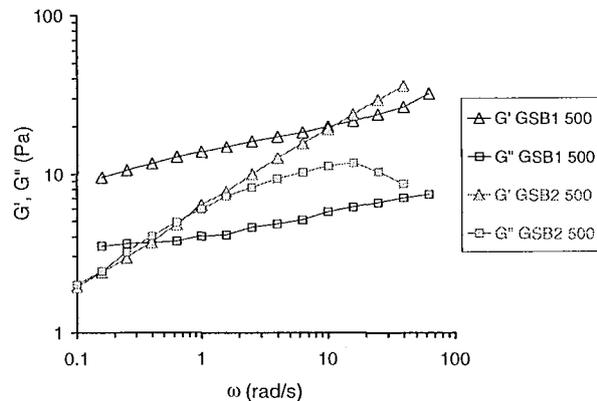


Figure IV-24. Spectres des mousses de GSB1 (0,15% guar) et GSB2 (0,5% guar) obtenues à 500 tours/min

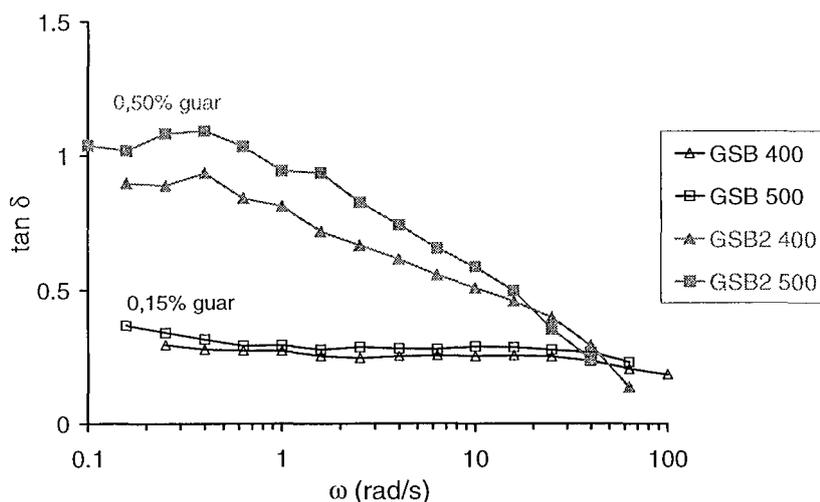


Figure IV-25. Rapport  $\tan \delta$  des mousses de GSB1 (0,15% de guar) et de GSB2 (0,5% de guar), obtenues à 400 et 500 tours/min.

La comparaison des spectres mécaniques des mousses avec du guar et avec du xanthane révèle, à notre surprise, que d'une part le profil de viscoélasticité est pratiquement le même, et d'autre part, que le guar donne des mousses avec des modules  $G'$  et  $G''$  plus élevés (Figures IV-26 et IV-27). Nous pensons que ce résultat doit être lié à une taille maximale des bulles présentes dans la zone de mesure du rhéo-réacteur: des tailles de bulles grandes (mousses de moins bonne qualité) seraient responsables d'une augmentation importante des modules viscoélastiques, notamment du module élastique  $G'$ . Une mousse à comportement de type "solide" témoignerait donc d'un mauvais choix de formulation (solution de départ peu visqueuse) ou de conditions de foisonnement insuffisantes pour assurer une bonne dispersion des bulles de gaz.

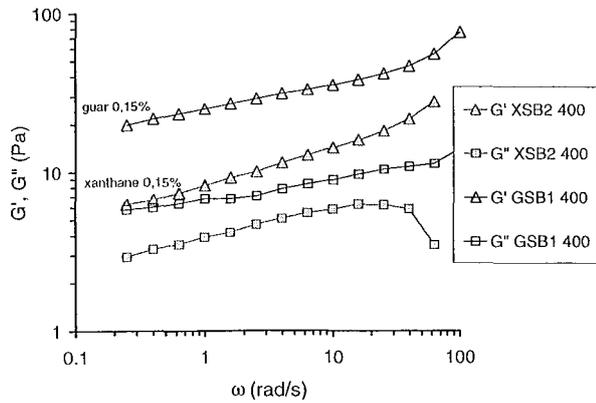


Figure IV-26. Spectres mécaniques de mousses de GSB1 et XSB2.

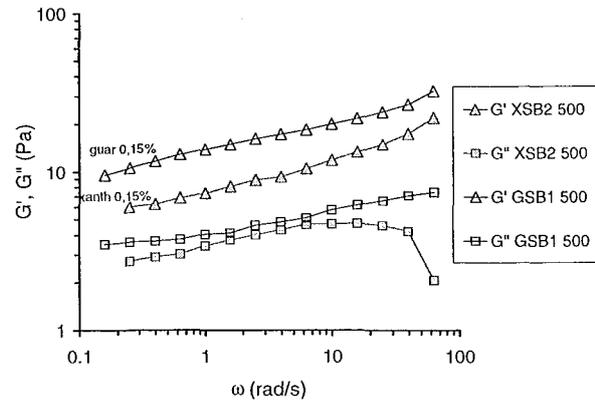


Figure IV-27. Spectres mécaniques de mousses de GSB1 et XSB2.

Suivant cette hypothèse, l'ajout de sucre, qui fait augmenter la viscosité des solutions, favoriserait l'obtention de plus petites bulles et donc une mousse présentant un spectre mécanique moins structuré par rapport à une mousse de la même solution sans sucre. C'est bien ce que nous obtenons pour les solutions GB2 et GSB2 foisonnées à 400 tours/min (Figure IV-28).

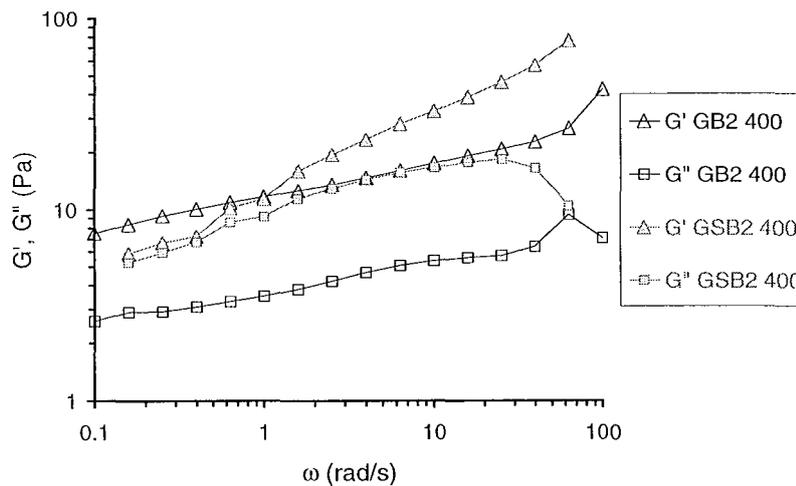


Figure IV-28. Spectres mécaniques des mousses de GB2 et GSB2, obtenues à 400 tours/min.

#### Effet de la vitesse d'agitation

La vitesse d'agitation  $N$  agit principalement sur la taille finale des bulles dans la mousse. La viscoélasticité des mousses change donc en fonction des qualités structurales même si la phase continue est identique. Des exemples sont montrés Figure IV-29 et Figure IV-30. Des modules viscoélastiques élevés, et notamment  $G'$ , témoignent de la présence de grosses bulles, donc d'une moins bonne dispersion du gaz pendant le foisonnement. L'augmentation de la vitesse d'agitation fait diminuer considérablement le module élastique des mousses, comme le montre la Figure IV-31. Pour les solutions xanthane/saccharose/blanc d'œuf, une agitation à plus de 400 tours/min est nécessaire à l'obtention d'une bonne dispersion, donc à une diminution de  $G'$ .

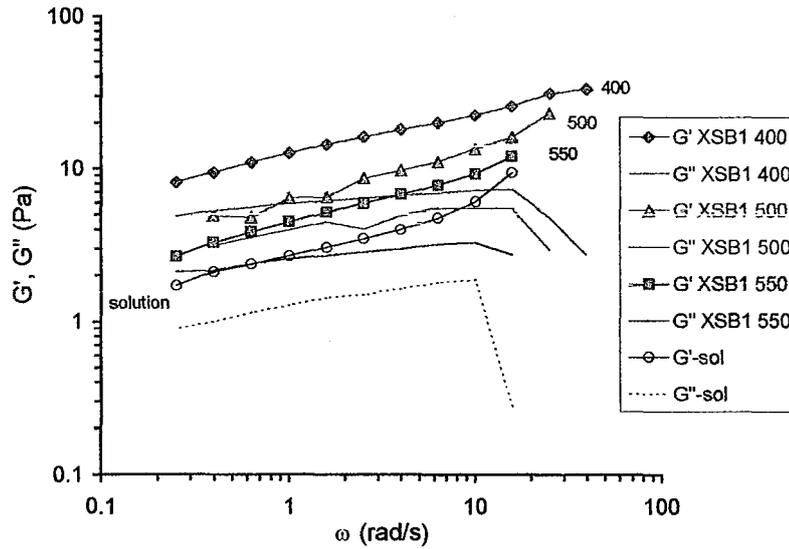


Figure IV-29. Spectres mécaniques de mousses de XSB1, Effet de N.

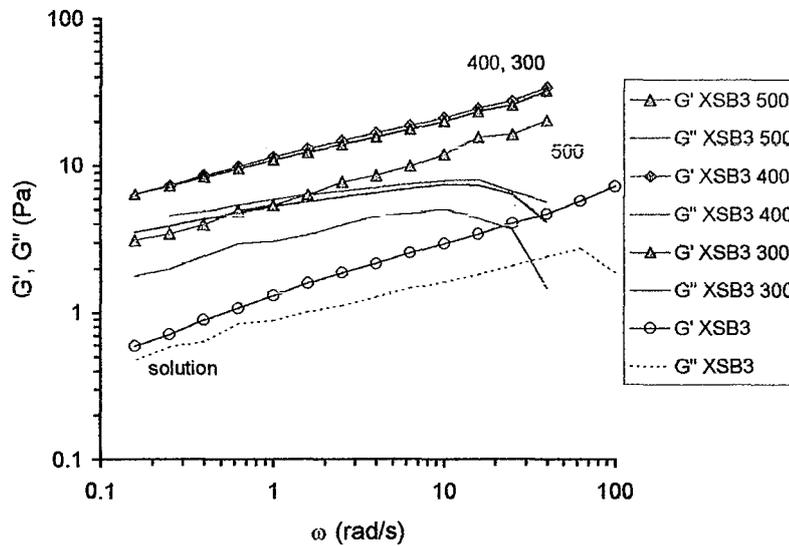
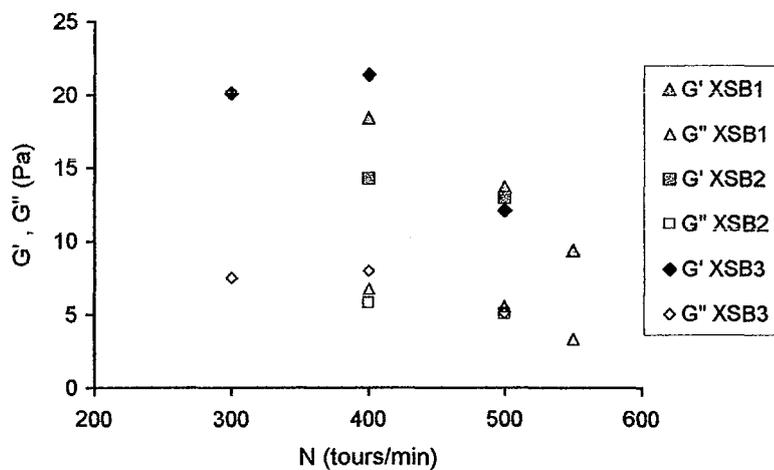


Figure IV-30. Spectres mécaniques de mousses de XSB3, Effet de N.

Figure IV-31. Modules viscoélastiques des mousses à  $\omega=10$  rad/s de XSB1 (0,3% X), XSB2 (0,15% X) et XSB3 (0,25% X), en fonction de la vitesse d'agitation pendant le foisonnement.

Nous pouvons comparer, à une fréquence donnée, la différence entre le module élastique de la mousse fraîche (à  $t=t_4$ , voir partie II-5) et le module élastique de la solution de départ,  $G'(mousse, t=0) - G'(solution)$ . Cette différence est en quelque sorte l'image de la contribution des bulles au développement de l'élasticité ou de la rigidité du système. Nous voyons bien dans la Figure IV- 32 que cet apport d'élasticité par les bulles est d'autant plus important que la vitesse d'agitation pendant le foisonnement diminue, c'est-à-dire qu'il faut s'attendre à une forte augmentation de  $G'$  lorsque la dispersion de bulles est moins efficace. Ceci conduit en outre à une instabilité plus grande de la mousse.

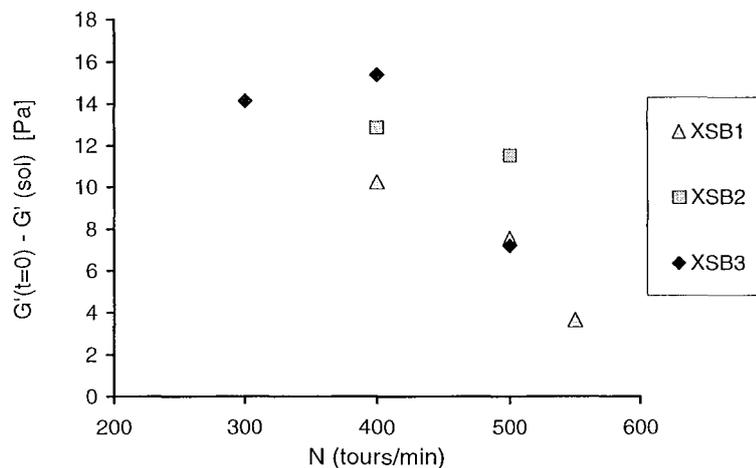


Figure IV- 32. Différences entre le module élastique des mousses fraîches et le module élastique des solutions de départ XSB1 (0,3% X), XSB2 (0,15% X) et XSB3 (0,25% X), à différentes vitesses d'agitation N;  $\omega=10$  rad/s.

### Stabilité des mousses

Immédiatement après l'obtention des mousses dans le rhéo-réacteur un suivi dans le temps des modules viscoélastiques est effectué, illustrant d'une certaine façon la stabilité des mousses. L'instabilité, réunissant les phénomènes de drainage de la phase continue, crémage des bulles et éventuellement leur coalescence a été caractérisée dans la partie précédente consacrée au visionnement du foisonnement.

Dans tous les cas, nous avons constaté que le module de perte  $G''$  des mousses reste pratiquement constant au cours du temps, tandis que le module de conservation  $G'$  peut augmenter, et ce, pour certaines conditions de foisonnement et formulations. Cette augmentation dans le temps de  $G'$  est donc un signe d'instabilité des mousses. Des exemples d'instabilité de la mousse sont montrés pour les solutions GB2 et GSB1 (Figures IV-33 à 35). Des moyens qui peuvent rendre les mousses plus stables dans le temps, c'est-à-dire avec un  $G'$  constant peuvent être:

- L'ajout de sucre (Figure IV-33)
- Le remplacement du guar par le xanthane (Figure IV-34)
- Une agitation plus forte (Figure IV-35).

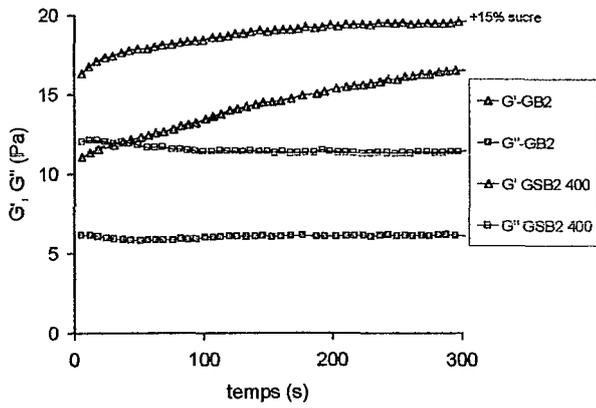


Figure IV-33. Suivi de  $G'$  et  $G''$  dans le temps, mousses de GB2 et GSB2 obtenues à 400 tours/min ( $\omega=10$  rad/s).

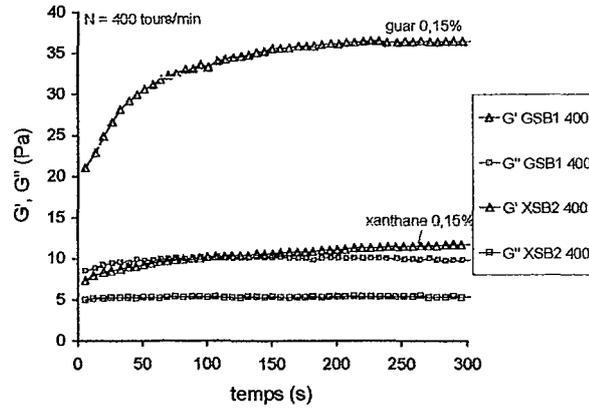


Figure IV-34. Suivi de  $G'$  et  $G''$  dans le temps, mousses de GSB1 et XSB2 obtenues à 400 tours/min ( $\omega=10$  rad/s).

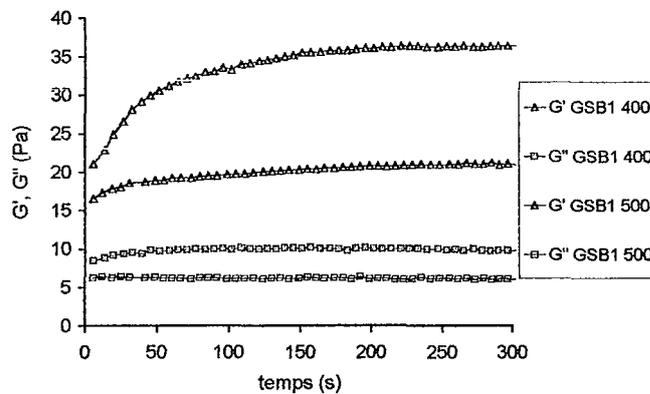


Figure IV-35. Suivi de  $G'$  et  $G''$  dans le temps, mousses de GSB1 et GSB2 obtenues à 400 et 500 tours/min.

L'effet de la vitesse d'agitation utilisée pendant le foisonnement sur la stabilité des mousses est aussi illustré par l'évolution de  $G'$ . Celui-ci prend une valeur plus faible et reste constant quand les mousses sont agitées à vitesse plus élevée. Dans les Figures IV-36 et IV-37, on voit qu'à 300 ou 400 tours/min les mousses de XSB1 ou XSB3 sont instables, alors qu'à 500 et 550 tours/min  $G'$  est plus petit et constant, indiquant stabilité et absence de grosses bulles.

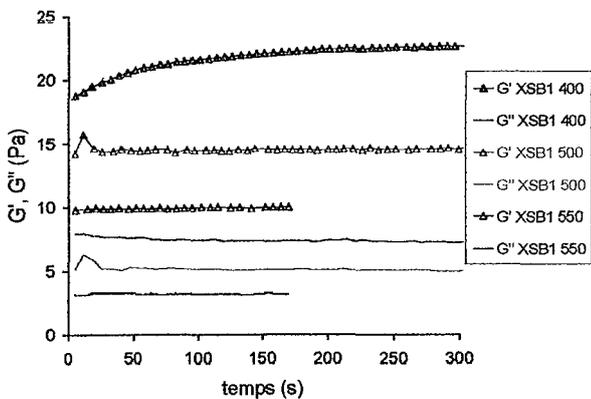


Figure IV-36. Suivi de  $G'$  et  $G''$  dans le temps, mousses de XSB1 (0,3% de xanthane) obtenues à 3 différentes vitesses.

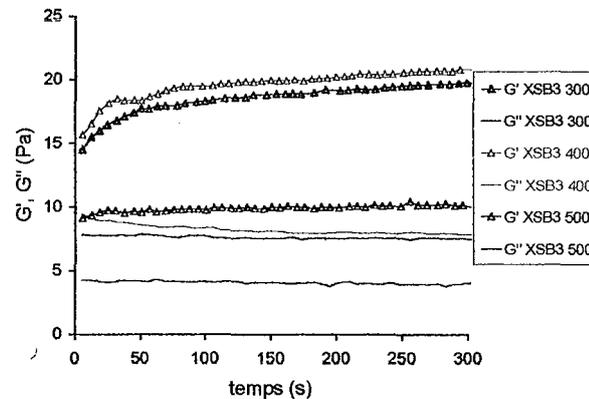


Figure IV-37. Suivi de  $G'$  et  $G''$  dans le temps, mousses de XSB3 (0,25% de xanthane) obtenues à 3 différentes vitesses.

Considérons  $G'(t=300) - G'(t=0)$  comme la variation du module élastique  $G'$  pendant les cinq premières minutes "de vie" de la mousse, produite dans le rhéo-réacteur. Cette variation peut être associée aux vitesses de déstabilisation  $v(\text{dest})$  de la mousse déterminées précédemment par visionnement du foisonnement (Figure IV-38). Les images obtenues montraient en effet les phénomènes simultanés de drainage de la phase continue, crémage et coalescence des bulles. Rhéologiquement parlant, ces phénomènes correspondent à une augmentation caractéristique du module élastique de l'ensemble de l'échantillon se trouvant dans la zone de mesure du rhéo-réacteur, *i.e.* au voisinage du mobile d'agitation servant d'outil de mesure lors des tests dynamique à faible amplitude de déformation.

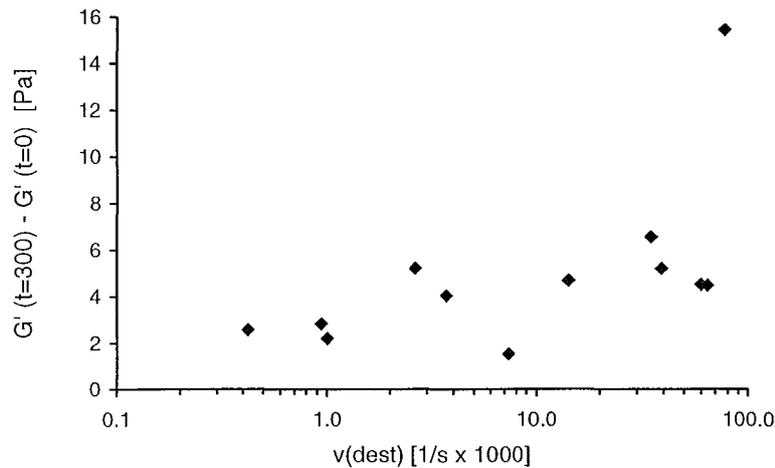


Figure IV-38. Variation de  $G'$  des mousses pendant les premières 300 s. de vie, en fonction des vitesses de déstabilisation obtenues par visionnement du foisonnement

Si nous choisissons la variation du module élastique pendant les premières 300 s. de vie de la mousse, soit  $G'(t=300) - G'(t=0)$ , comme un indicateur de la stabilité des mousses (ou bien de la qualité de la dispersion des bulles), la Figure IV-39 montre bien comment la vitesse d'agitation améliore cette stabilité, en fonction de la formulation des solutions.

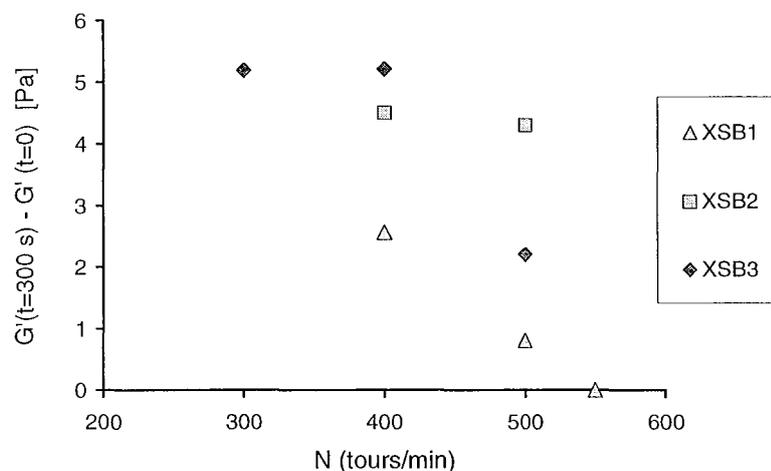


Figure IV-39. Variation de  $G'$  ( $\omega=10 \text{ rad/s}$ ) durant les 300 premières secondes de vie des mousses de XSB1, XSB2 et XSB3, à différentes vitesses d'agitation  $N$ .

#### 2.1.4. Conclusions partielles

L'étude rhéologique du foisonnement dans le rhéo-réacteur nous a fourni des informations complémentaires à celles qui ont été obtenues par le visionnement du foisonnement. Nous avons été capables de suivre l'évolution rhéologique des solutions pendant leur foisonnement et estimer une propriété d'importance "technologique" qui est la capacité de foisonnement des produits, sous un angle novateur, qui est le suivi *in situ* de la rhéologie en rhéo-réacteur. Egalement, nous avons pu déterminer, par des analyses rhéologiques fines, des caractéristiques macroscopiques et mécaniques des structures aérées que nous avons obtenu et leur évolution dans le temps.

Nous avons confirmé que les capacités de foisonnement des solutions sont fortement déterminées par ses propriétés rhéologiques initiales. Les solutions avec un faible indice de consistance et indice d'écoulement élevé sont plus favorables au foisonnement. Il en va autrement pour la stabilité des mousses fabriquées. La caractérisation rhéologique des mousses nous a permis d'apprécier leur qualité et en particulier l'analyse du module élastique  $G'$  s'est avérée intéressante. La présence des bulles modifie profondément les propriétés mécaniques des solutions et globalement elles conduisent au renforcement de leur structure. Nous avons mis en évidence qu'un module élastique  $G'$  relativement élevé traduisait la présence de bulles de grande taille, donc une dispersion préalable peu efficace. Aussi, une variation dans le temps du module élastique des mousses est un signe de sa déstabilisation. Ainsi, nous avons pu établir que des solutions plus visqueuses assurent une dispersion des bulles de meilleure qualité ainsi qu'une meilleure stabilité de la mousse. L'augmentation de la vitesse d'agitation à partir d'une valeur déterminée qui dépend de la formulation du produit, conduit également à une meilleure dispersion.

Nous étudions dans la partie suivante le foisonnement des mix, et avec l'aide des résultats jusqu'ici obtenus nous tenterons d'analyser en détail l'effet de la formulation et des conditions de foisonnement sur les propriétés des mix, un fluide complexe, pendant et après le foisonnement.

## 2.2. FOISONNEMENT DES MIX EN RHEO-REACTEUR

Dans le contexte du procédé de fabrication des glaces, cette partie se situe à l'étape qui suit la maturation des mix. D'après notre stratégie, le foisonnement est étudié séparément de la congélation afin d'obtenir des informations exclusivement liées à la dispersion de gaz dans le mix. L'étape de congélation sera étudiée ultérieurement.

Le comportement au foisonnement des mix s'est avéré complexe et non sans difficultés du point de vue pratique, notamment pour ce qui est de la reproductibilité des résultats. Nous nous devons alors d'avertir le lecteur que l'interprétation des résultats présentés ci-dessous requiert une certaine réserve. La justesse ou précision des résultats ne peut que difficilement être appréciée. Egalement, les affirmations avancées resteront uniquement applicables aux systèmes que nous étudions.

### 2.2.1. Relations entre viscosité et fraction volumique de gaz des mousses

L'interprétation des résultats fournis par le rhéo-réacteur et son utilisation pour expliquer des phénomènes physiques liés à la structure des systèmes dispersés que nous étudions et son évolution, a nécessité la traduction préalable de l'évolution de la viscosité mesurée pendant le foisonnement en termes de fraction volumique de gaz ou taux de foisonnement.

Le mix foisonné n'est pas vraiment une mousse au sens habituel du terme du fait que la fraction volumique de gaz y est nettement plus petite que dans les mousses étudiées dans la littérature (alimentaires ou pas), où les bulles sont polyédriques et ne sont séparées entre elles que par de très fins films de liquide. La fraction volumique de gaz dans le mix foisonné (qui sera à peu près la même dans la crème glacée) ne dépasse pas 0,6 et vaut typiquement 0,5, valeur qui correspond à 100% de taux de foisonnement (Marshall et Arbuckle, 1996). De ce fait, il est raisonnable de supposer que les bulles d'air sont sphériques et suffisamment séparées entre elles pour considérer négligeables les interactions entre bulles.

La viscosité  $\eta$  de la mousse dépend de la fraction volumique de phase dispersée  $\phi$ . Pour un système dilué, la relation entre  $\eta$  et  $\phi$  est une extension du résultat d'Einstein à des particules déformables, proposée par Taylor (Kraynik, 1988) :

$$\eta_{mousse} = \eta_{mix} \left[ 1 + \frac{1 + 5\lambda/2}{1 + \lambda} \phi \right] \quad (IV-5)$$

Dans cette expression,  $\eta_{mix}$  est la viscosité de la phase continue,  $\lambda$  est le rapport entre la viscosité de la phase dispersée et la viscosité de la phase continue, et  $\phi$  la fraction volumique de gaz. Dans le cas d'une mousse, donc de bulles gazeuses,  $\lambda$  est négligeable et l'équation (IV-5) est réduite à :

$$\eta_{mousse} = \eta_{mix}(1 + \phi) \quad (IV-6)$$

Ce résultat prédit que la présence de petites bulles augmente la viscosité d'un liquide. Cependant, comme pour le cas de sphères rigides, ce résultat n'est valable qu'à faibles concentrations.

Nos résultats sont représentés dans la Figure IV-40, avec  $\eta_{rel} = \eta_{sp} + 1$ . Les valeurs pour  $\eta_{mix}$  sont évaluées à des vitesses de cisaillement effectives comprises entre  $70 \text{ s}^{-1}$  et  $220 \text{ s}^{-1}$  (vitesses prévalantes pendant le foisonnement), c'est-à-dire, si l'on considère le comportement visqueux du mix (voir Figure III-11), qu'on se situe au niveau du plateau newtonien correspondant à de hautes vitesses de cisaillement où  $\eta_{\infty} = 0.1 \text{ Pa.s}$ . Tenant compte de la tension interfaciale (gaz/mix)  $\Gamma = 0.055 \text{ N/m}$ , et une taille moyenne approximative des bulles de gaz  $d_b \approx 100 \text{ }\mu\text{m}$ , le temps caractéristique du processus de déformation est (Larson, 1999):

$$\lambda_d = \frac{d_b \eta_{\infty}}{\Gamma} = 1.8 \times 10^{-4} \text{ s.} \quad (IV-7)$$

Ceci veut dire qu'aux conditions de foisonnement et de mesure de viscosité, les bulles de gaz restent sphériques.

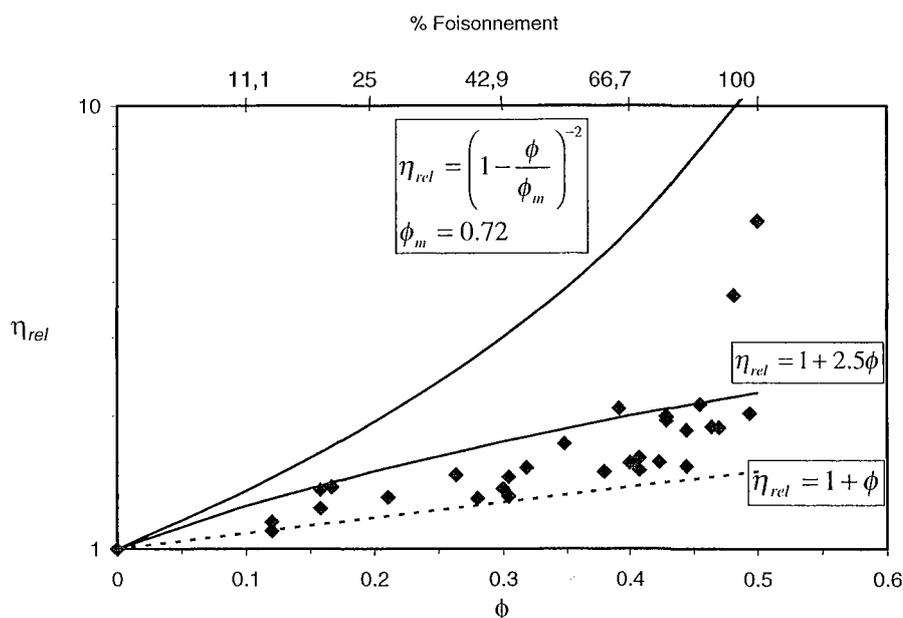


Figure IV-40. Viscosité relative  $\eta_{rel}$  vs. fraction volumique de gaz  $\phi$ , pour des expériences de foisonnement avec le ruban hélicoïdal GR. Vitesses de cisaillement de  $70$  à  $220 \text{ s}^{-1}$ .

Nous avons aussi représenté dans la Figure IV-40 l'équation empirique de Maron-Pierce (Carreau et al., 1997) pour des sphères rigides, à des fins comparatives.

$$\eta_{rel} = \frac{\eta_{mousse}}{\eta_{mix}} = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_m}\right)^{-2} \quad (IV-8)$$

Dans cette équation  $\phi_m$  est la fraction de solide (sphères) pour une compacité maximale, elle est égale à 0,68 pour une distribution de tailles étroite et à 0,72 pour une distribution de tailles large.

Nos résultats montrent seulement une légère déviation de l'équation de Taylor simplifiée (IV-6) pour le cas de bulles gazeuses, jusqu'à une valeur de  $\phi$  proche de 0,45, à partir de laquelle la viscosité augmente de façon marquée.

Précisons que les résultats présentés dans la Figure IV-40 sont issus d'une méthodologie entraînant une marge d'erreur non négligeable, voisine de 20%. En effet, il a été particulièrement difficile de mettre au point une technique pour déterminer avec précision la fraction volumique de gaz dans les mousses à un instant donné pendant le foisonnement.

Deux stratégies ont été essayées:

(1) La méthode A consistait à mesurer directement, à l'intérieur du rhéo-réacteur, le volume total de mousse à un instant donné pendant le foisonnement (Figure IV-41). Cette estimation du volume, alors que la cuve du rhéo-réacteur tourne à haute vitesse, se base sur la détection avec des thermocouples –mesurant la température en un point précis– du temps nécessaire à la mousse pour atteindre une hauteur fixe. Cette hauteur correspond à un volume total de mousse, et connaissant le volume initial d'échantillon, nous en déduisons la fraction volumique. Lorsqu'un thermocouple est recouvert par le mix foisonné, il affiche une chute de température importante. Quatre thermocouples à différentes hauteurs nous ont ainsi permis un suivi du volume de mousse jusqu'à 100% de foisonnement. Connaissant la viscosité aux mêmes instants, nous faisons correspondre la fraction volumique.

L'erreur dans la mesure du volume de mousse provient du fait que la partie supérieure de la mousse est souvent distordue et de plus la formation d'un vortex à hautes vitesses de rotation peut amener à une surestimation de ce volume de mousse.

(2) La méthode B consistait à faire correspondre les viscosités mesurées à l'instant  $t$  dans le rhéo-réacteur, aux fractions volumiques déterminées dans la cuve transparente pour le visionnement du foisonnement, au même instant  $t$ . Avec cette méthode, la source d'erreur provient du fait que (1) le contrôle de température n'est pas assuré lors du foisonnement dans la

cuve transparente; et (2) celle-ci reste immobile pendant que l'agitateur tourne, alors que dans le rhéo-réacteur il se produit l'inverse.

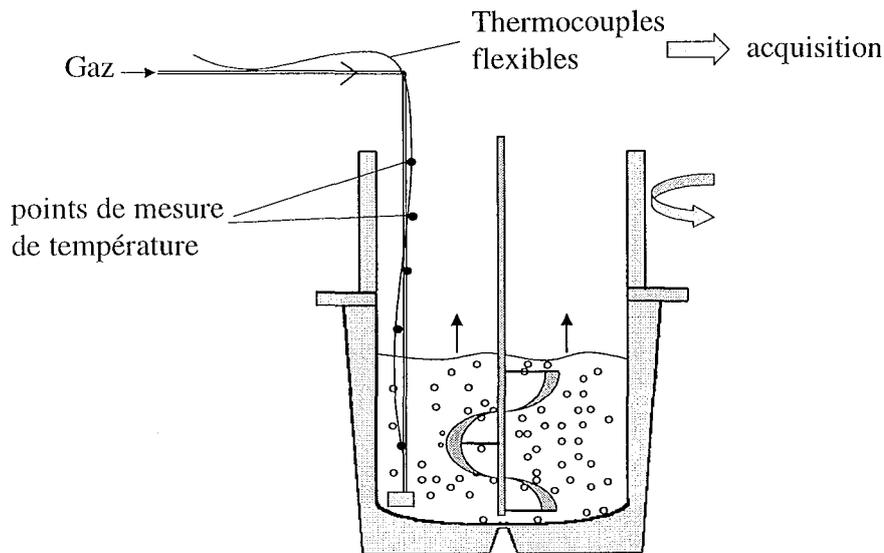


Figure IV-41. Méthode A pour la détermination de  $\phi$ , avec des thermocouples situés à hauteurs différentes dans la cuve du rhéo-réacteur.

Des exemples de résultats sont montrés dans les Figures IV-42 et IV-43, obtenues par la méthode A. La Figure IV-42, obtenue avec le mix TH1 foisonné dans les mêmes conditions, montre l'ordre de grandeur de l'erreur expérimentale (environ 20%). Nous observons également qu'une mousse très diluée peut présenter des viscosités spécifiques en dessous du "foam limit" (éq. IV-6), indiquant une très faible contribution à la viscosité des bulles, surestimée par le modèle simplifié de Taylor (équation IV-6).

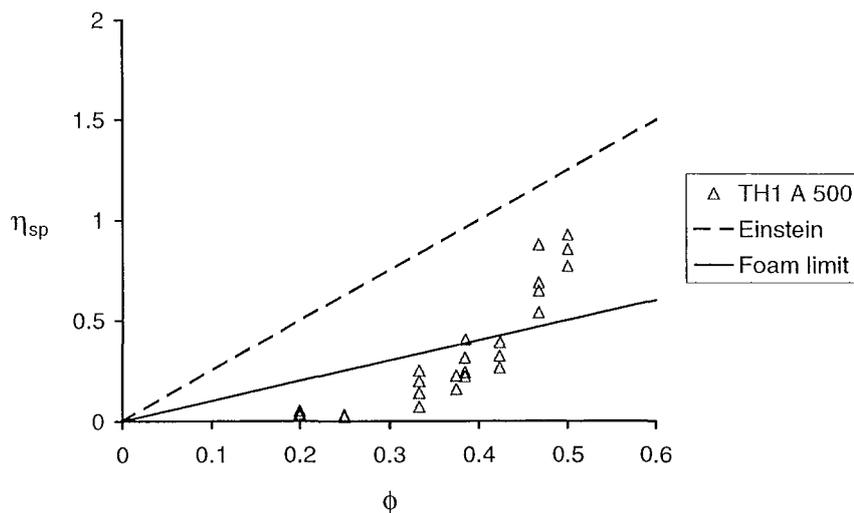


Figure IV-42.  $\eta_{sp}$  en fonction de  $\phi$ , mix TH1 foisonné à 500 tours/min, agitateur Ancre.

La Figure IV-43 montre l'effet du type d'agitateur utilisé donc du taux de cisaillement effectif imposé sur l'évolution de la viscosité. Un outil très cisailant (A) produit de fines petites bulles, sphériques et écartées entre elles, générant moins de viscosité qu'un outil moins cisailant (PR)

créant des bulles plus grossières dont la probabilité d'interaction est supérieure et génératrice d'une viscosité plus élevée à une fraction volumique donnée (Chavez, 2002a). Nos résultats donnent donc une indication sur la qualité de la dispersion, meilleure à mesure que l'on approche du "foam limit" (éq. IV-6).

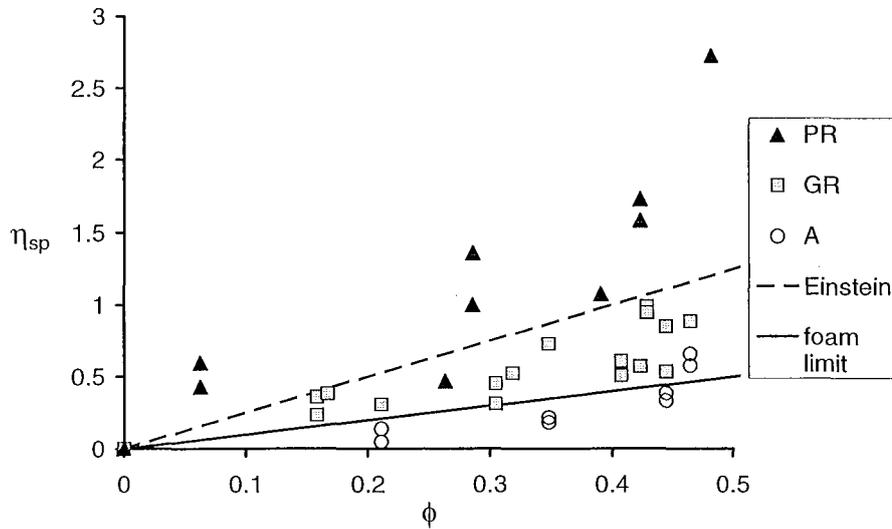


Figure IV-43.  $\eta_{sp}$  en fonction de  $\phi$ , mix GT2 foisonné à vitesses comprises entre 200 et 600 tours/min, avec trois agitateurs différents: PR, GR et A.

La méthode B confirme notre hypothèse concernant l'efficacité de la dispersion des bulles. La Figure IV-44, obtenue par cette méthode, montre le foisonnement, avec le même agitateur, de solutions modèle. Une solution moins visqueuse donne une dispersion moins bonne (GSB à 400 tours/min) et au contraire, une solution plus visqueuse (par exemple XSB3) donne une bonne dispersion du gaz, situant la viscosité spécifique de la mousse en dessous même du "foam limit".

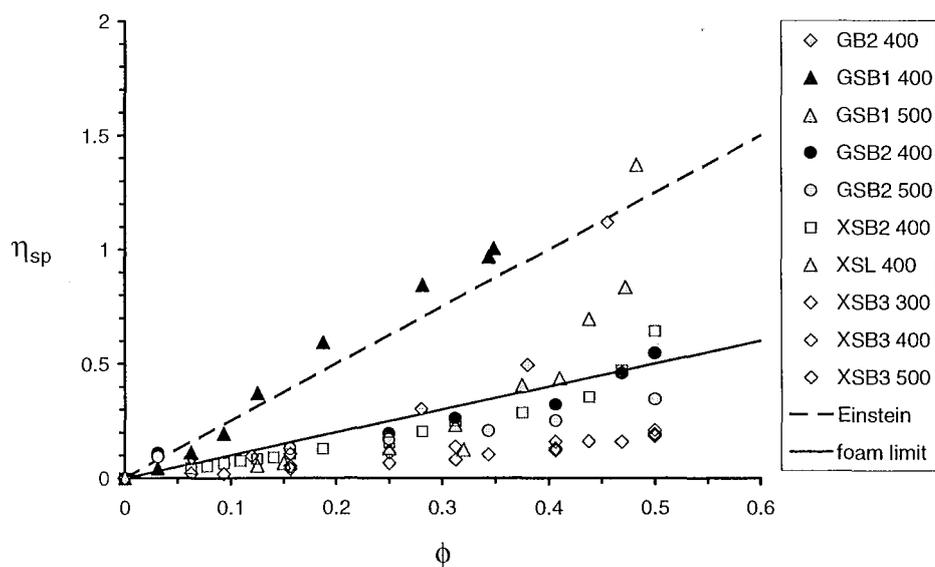


Figure IV-44.  $\eta_{sp}$  vs.  $\phi$  par la méthode B, foisonnement de solutions modèle à vitesses d'agitation entre 300 et 500 tours/min, agitateur GR.

La Figure IV-45 montre des résultats obtenus par la méthode B, pour des mix, indiquant une bonne dispersion des bulles, les viscosités spécifiques se situant entre les deux modèles théoriques de Einstein et du "foam limit".

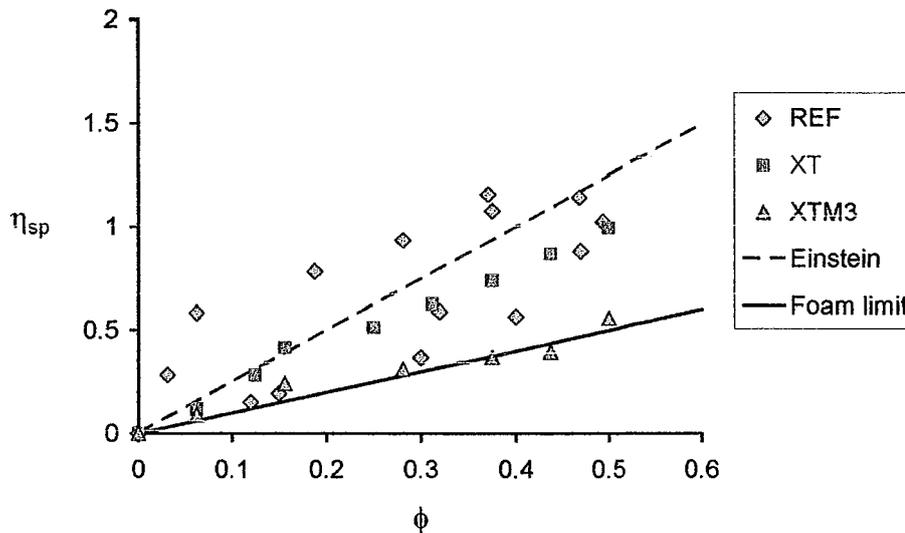


Figure IV-45.  $\eta_{sp}$  vs.  $\phi$  par la méthode B, foisonnement de mix à 400 tours/min, agitateur GR.

Toutes conditions de foisonnement, formulations et méthodes confondues, nous obtenons des résultats voisins du "foam limit" à faible  $\phi$ , et au fur et à mesure que la fraction volumique approche de 0,5, selon l'efficacité de la dispersion, la viscosité spécifique augmente et peut dépasser des viscosités spécifiques prédites par l'équation d'Einstein pour des sphères rigides.

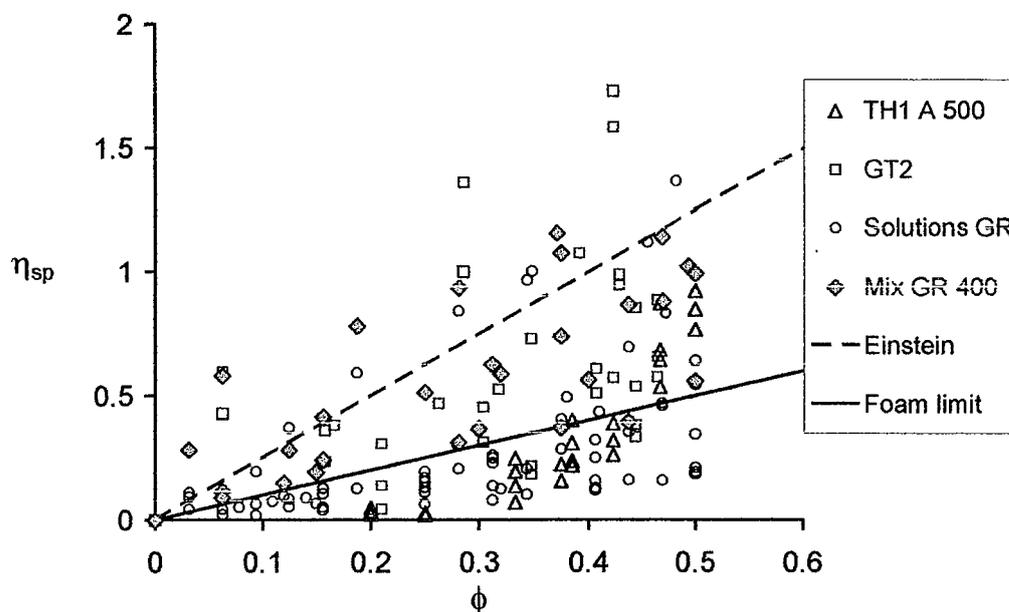


Figure IV-46. Viscosité spécifique en fonction de la fraction volumique de gaz pendant le foisonnement.

Il nous apparaît clairement que des couplages entre formulation et conditions de procédé ont lieu pendant le foisonnement, ce qui fera l'objet d'une investigation approfondie ci-après.

## 2.2.2. Effets de la formulation des mix sur le foisonnement

### Effets des émulsifiants

Nous savons que les émulsifiants peuvent intervenir directement ou indirectement dans la formation de la mousse. Nous avons fait varier la concentration de Tween 80 dans les mix et observé des différences de capacité de foisonnement.

L'effet de la concentration de Tween 80 dépend du stabilisant l'accompagnant et des conditions de foisonnement (géométrie de l'agitateur et vitesse d'agitation N). Pour les mix stabilisés avec du guar, l'ajout de Tween 80 améliore les capacités de foisonnement, mais seulement à une concentration spécifique, de 0,15%. Plus (0,2%) ou moins (0,1%) de Tween 80 conduit à des temps de foisonnement peu différents par rapport au mix G sans émulsifiant (Figures IV-47 et IV-48). La combinaison 0,1% Tween 80 / 0,1% MG donne des performances plutôt médiocres. Comme il a déjà été reporté dans le chapitre I, l'excès de Tween 80 est défavorable au foisonnement de produits comme le mix où protéines et globules gras assurent une meilleure stabilité des bulles.

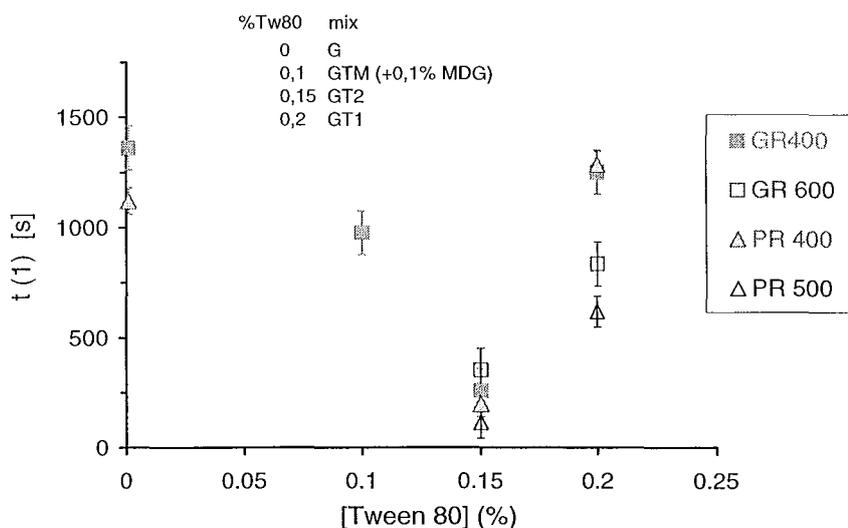


Figure IV-47.  $t(1)$  pour des mix stabilisés avec du guar, avec différentes concentrations de Tween 80.

Pour les mix stabilisés avec du xanthane, nous avons mis en évidence l'effet inhibiteur du foisonnement du MG quand c'est le seul émulsifiant ajouté. Mais quand le MG est combiné avec du Tween les capacités de foisonnement sont meilleures. En présence de xanthane, une concentration de 0,2% de Tween n'a pas d'effet négatif sur le foisonnement. Les différences observées sont valables pour les expériences menées à 400 tours/min avec l'agitateur GR (Figure IV-49). Mais, à vitesse plus élevée, les effets de formulation semblent devenir moins importants (Figure IV-50), puisque la vitesse de foisonnement est à peu près la même pour les quatre formulations X, XM, REF et XT.

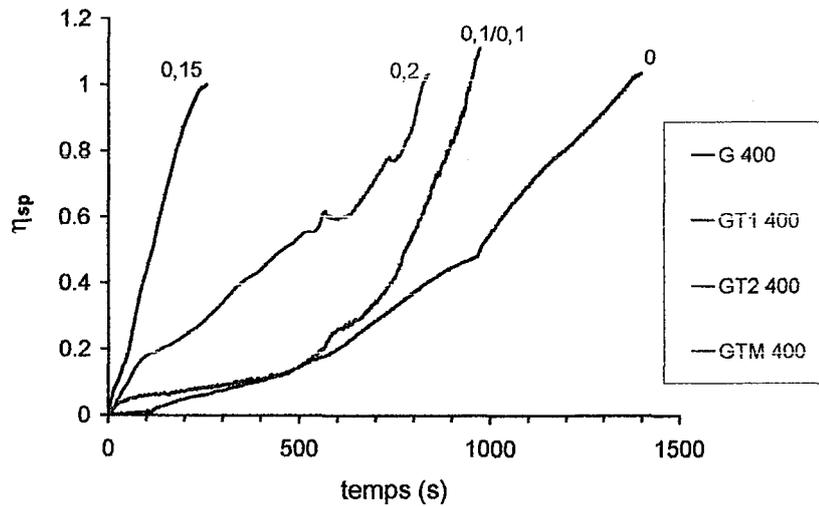


Figure IV-48. Foisonnement des mix avec du guar et différentes concentrations de Tween 80, à 400 tours/min, agitateur GR.

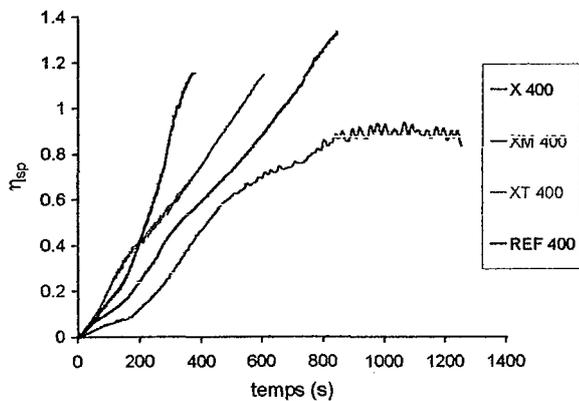


Figure IV-49. Foisonnement de mix avec du xanthane à 400 tours/min.

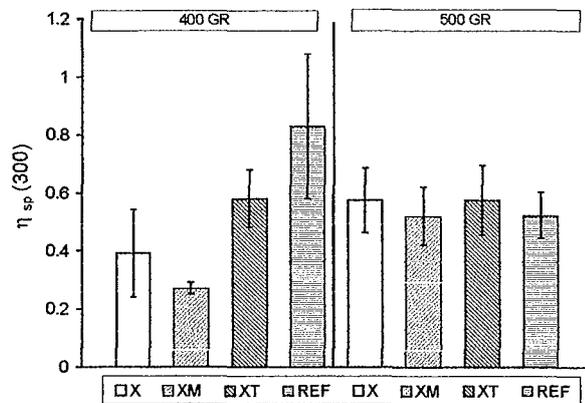


Figure IV-50.  $\eta_{sp}(300)$  à 400 et 500 tours/min, mix stabilisés avec du xanthane

### Effet des stabilisants

Le type et la concentration de stabilisant sont déterminants pour les capacités de foisonnement des mix. De toute évidence, l'ajout d'un épaississant est indispensable pour garantir la dispersion de bulles de gaz. En effet, le mix T sans stabilisant n'a pas foisonné aux conditions optimales de foisonnement des mix stabilisés. L'effet des stabilisants provient surtout de leurs propriétés rhéologiques en solution. Les valeurs caractéristiques des capacités de foisonnement  $t(1)$  et  $\eta_{sp}(300)$  sont présentées dans le Tableau IV-1, et ce, pour certains mix et conditions de foisonnement. L'effet de la concentration d'épaississant est notable même en ne faisant varier que légèrement les quantités de stabilisant. Par exemple, le mix GT1 à 0,15% de guar foisonne très mal, comparé au mix GT3 avec seulement 0,05% de guar en plus, car les temps de foisonnement  $t(1)$  sont beaucoup plus longs pour GT1: 940 s. contre 323 s. à 500 tours/min et l'agitateur GR, ou bien 1285 s. contre 78 s. à 400 tours/min et l'agitateur PR. Des différences similaires sont observées entre les mix XTM3 et REF, le premier ayant 0,075% en moins de xanthane –soit la moitié– (Figure IV-51).

Tableau IV-1. Valeurs moyennes de  $t(1)$  et  $\eta_{sp}(300)$  pour des mix foisonnés à 400 ou 500 tours/min avec l'agitateur GR ou PR.

	N [tours/min]	Agitateur	t (1) [s]	$\eta_{sp}$ (300)
G	400	GR	1361	0.074
GT1	400	GR	1251	0.214
GTM	400	GR	974	0.147
X	400	GR	921	0.392
XT	400	GR	524	0.581
REF	400	GR	283	1.016
XTM3	400	GR	642	0.396
GT1	500	GR	940	0.251
GT3	500	GR	323	0.928
GTM	500	GR	957	0.157
XT	500	GR	452	0.576
GT1	400	PR	1285	0.034
GT3	400	PR	78	3.575

Comme nous l'avons observé pour les solutions, les mix stabilisés avec du xanthane par rapport aux mix avec du guar ont systématiquement de meilleures capacités de foisonnement, à conditions de foisonnement constantes (Tableau IV-1, Figure IV-52). Les Figures IV-53 et IV-54 montrent, pour un foisonnement à 400 tours/min avec l'agitateur GR et quel que soit le contenu en émulsifiants, la supériorité du xanthane par rapport au guar.

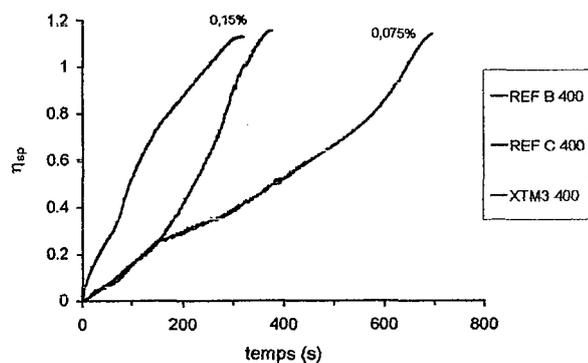


Figure IV-51. Foisonnement de mix REF (2 répétitions) et XTM3 à 400 tours/min, agitateur GR.

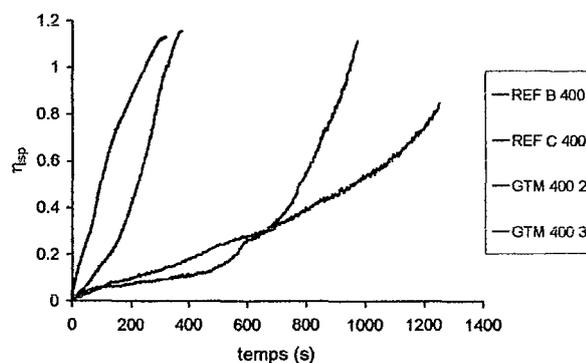


Figure IV-52. Foisonnement de mix REF et GTM (2 répétitions chacun) à 400 tours/min, agitateur GR.

### 2.2.3. Effet des propriétés rhéologiques du mix

Les propriétés rhéologiques des mix pourraient permettre de prédire les capacités de foisonnement, même si cela est bien évidemment couplé à leur formulation et aux conditions de procédé, qui en retour, déterminent les propriétés rhéologiques. Nous avons donc abordé cet

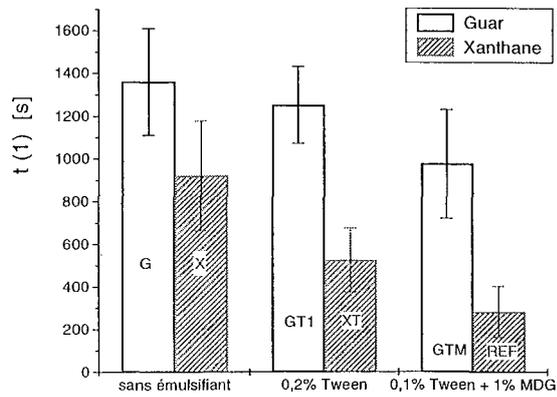


Figure IV-53.  $t(1)$ , à 400 tours/min et l'agitateur GR. Effet du type de stabilisant.

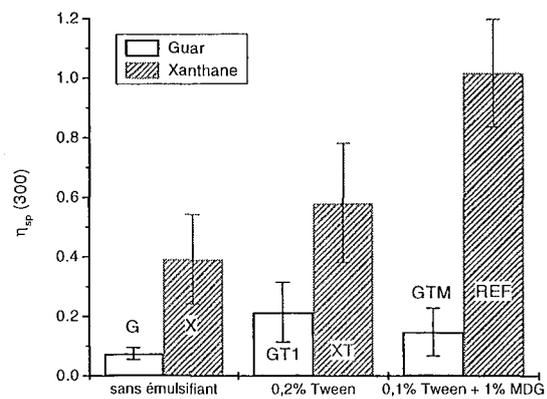


Figure IV-54.  $\eta_{sp}(300)$ , à 400 tours/min et l'agitateur GR. Effet du type de stabilisant.

aspect en distinguant la formulation des mix et le mobile d'agitation utilisé pour le foisonnement. Celui-ci, comme nous le montrerons ultérieurement, impose des conditions de cisaillement particulières et détermine donc la viscosité de cisaillement du système durant le procédé.

Dans la plupart des conditions étudiées, nous avons trouvé que la viscosité initiale du mix pouvait être un facteur prédictif des capacités de foisonnement. Ainsi, de faibles viscosités initiales (mesurées aux vitesses de cisaillement de procédé) correspondent souvent à des meilleures performances du foisonnement, c'est-à-dire à des valeurs de  $t(1)$  plus faibles ou de  $\eta_{sp}(300)$  élevées. Un exemple est montré dans la Figure IV-55, obtenue pour le foisonnement des mix du commerce avec le mobile Ancre. Si on considère une vitesse d'agitation constante, il semblerait qu'il existe une viscosité "seuil" du mix au-dessous de laquelle le foisonnement est nettement plus performant.

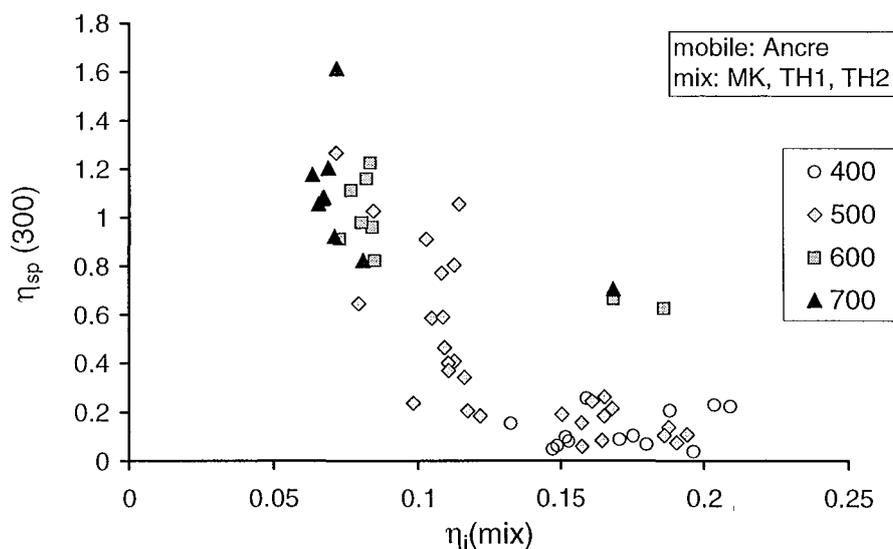


Figure IV-55.  $\eta_{sp}(300)$  en fonction de la viscosité initiale de procédé, mix MK, TH1 et TH2, à différentes vitesses de rotation.

L'indice de consistance peut être lié aux capacités de foisonnement, à condition de considérer des mix de formulations similaires, comme le montre la Figure IV-56, pour les mix avec du guar. Logiquement, les mix plus visqueux foisonnent mieux.

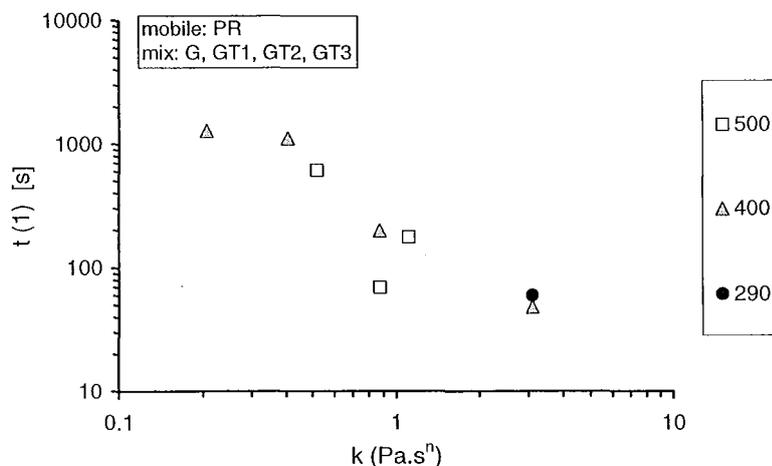


Figure IV-56.  $t(1)$  en fonction de  $k$ , mix stabilisés avec du guar, agitateur PR.

L'indice de consistance des mix a une influence considérable sur les capacités de foisonnement. Toutes formulations et conditions d'agitation confondues, les mix avec un indice d'écoulement petit ont exhibé un meilleur foisonnement (Figures IV-57 et IV-58). Ceci montre l'importance du caractère rhéofluidifiant pour le foisonnement et l'intérêt d'ajouter des modificateurs de rhéologie dans les produits destinés à être foisonnés. L'expression du nombre de Weber indique qu'un fluide avec un indice d'écoulement tendant vers 1 favorise l'obtention de tailles de bulles plus petites, autrement dit, foisonne mieux (éq. IV-5).

$$d_b = \frac{We\sigma}{k\dot{\gamma}^n} \quad (IV-5)$$

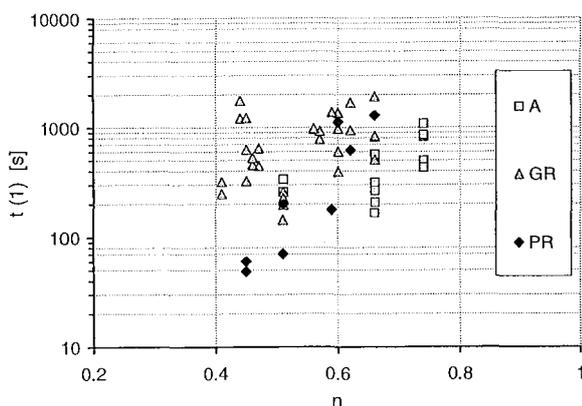


Figure IV-57.  $t(1)$  en fonction de  $n$  pour les trois agitateurs utilisés.

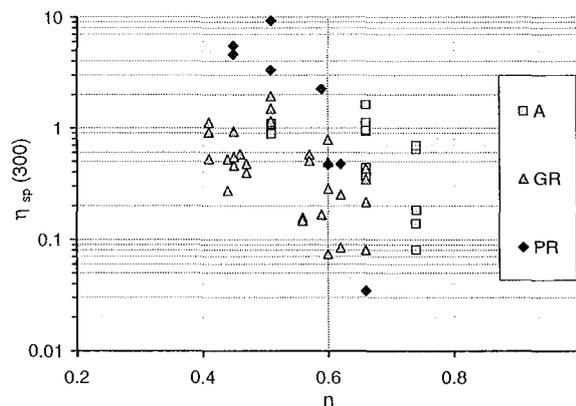


Figure IV-58.  $\eta_{sp}(300)$  en fonction de  $n$ , pour les trois agitateurs utilisés.

Nos résultats semblent donc contraires à ce qu'indique l'équation IV-5. Or, le nombre de Weber ne considère pas le temps nécessaire pour obtenir la mousse ni le taux de foisonnement final de

celle-ci (lié à la viscosité spécifique); ces deux paramètres étant d'importance capitale pour l'opérateur cherchant à optimiser le foisonnement d'un produit. Nous sommes donc en mesure d'apporter des informations nouvelles à l'égard de ce qui se produit pendant le foisonnement.

Nous devons constater d'abord que les résultats obtenus à partir du foisonnement des solutions ne sont pas toujours en accord avec ceux des mix. L'efficacité de la dispersion mécanique des bulles, dépend d'une part des conditions de procédé et des caractéristiques de l'installation, et d'autre part de la façon dont les bulles de gaz sont stabilisées dans le fluide.

Dans nos solutions modèle, ce sont exclusivement les protéines que recouvrent les interfaces gaz-liquide. Néanmoins, dans le mix cette interface peut être stabilisée par trois entités en solution ou en suspension dans le mix: les protéines de lait, les émulsifiants et les globules gras. Ces derniers peuvent par ailleurs présenter un certain degré de coalescence dû au refroidissement, au cisaillement et à la présence d'émulsifiants.

Pour les solutions modèle, nous avons trouvé globalement que des conditions rhéologiques particulières – $k$  petit et  $n$  grand– favorisaient le foisonnement, c'est-à-dire que les solutions de guar foisonnaient mieux que les solutions de xanthane. Pour les mix, nous avons observé l'inverse, si nous ne faisons varier que le type de stabilisant, les mix avec du xanthane –avec un  $k$  plus grand et un  $n$  petit– foisonnent mieux que les mix avec du guar. Cependant il faut noter qu'un indice de consistance du mix élevé n'est pas garant de bonnes capacités de foisonnement: pour les mix, il faut tenir compte de la formulation, notamment la combinaison stabilisant/émulsifiant. Nous avons vu par exemple que les mix sans émulsifiants foisonnaient mal, et que de tous les mix étudiés, c'est le mix GT2 qui foisonne mieux. Les propriétés initiales des produits ne sont donc pas à elles seules indicatrices des capacités de foisonnement, du moins pour les mix.

Dans la partie suivante, nous étudierons les propriétés rhéologiques des mix foisonnés. Nous verrons que l'état de dispersion des bulles joue un rôle déterminant sur la structure et la stabilité dans le temps des mousses. Ces deux propriétés résultant des effets couplés de la formulation et des conditions de foisonnement, elles peuvent donc varier considérablement. Aussi, faut-il préciser que les produits avec de bonnes capacités de foisonnement n'aboutissent pas forcément à des mousses de bonne qualité.

#### **2.2.4. Caractérisation rhéologique des mousses de mix**

Nous savons que l'analyse mécanique dynamique des mousses peut révéler des informations sur la structure et la stabilité des mousses. Les mix foisonnés présentent des caractéristiques qui résultent de leur "histoire" et de la formulation des mix. Certaines variables étant difficiles à contrôler pour des raisons pratiques, comme par exemple la viscosité finale après

foisonnement et le temps de foisonnement, les informations obtenues seront analysées avec une certaine réserve.

### La viscoélasticité des mousses

Nous nous attendions à obtenir des différences nettes entre les structures de mix foisonnés, en modifiant le type et la concentration de stabilisants et émulsifiants. En effet, à condition de foisonnement donnée, différentes formulations conduisaient à des structures différentes. Nous avons montré précédemment avec des solutions modèle qu'il était possible d'inférer, à partir des spectres mécaniques, des informations sur la qualité de la dispersion des bulles. La quantité et la taille des bulles dans les mix foisonnés régissent donc la réponse mécanique des mousses. Bien sûr, autour de ces bulles se situe la phase continue, une émulsion diluée de globules gras. Nous savons que cette émulsion présente des propriétés rhéologiques différentes selon la formulation.

Le rhéo-réacteur nous permet d'observer, dès les premières secondes de vie de la mousse, la réponse de l'ensemble de l'échantillon aux sollicitations mécaniques de faible amplitude, réponse dérivant à la fois des bulles de gaz et de la phase continue. Or, la qualité de la dispersion des bulles est déterminée par les conditions d'agitation appliquées pendant le foisonnement, notamment la vitesse d'agitation. L'effet de la vitesse d'agitation sur les modules viscoélastiques  $G'$  et  $G''$  des mousses –mesurés à  $\omega=10$  rad/s– est montré pour les mix MK et GT1 (Figure IV-59). On observe, comme pour les solutions (cf. Figure IV-31), une diminution des modules avec la vitesse d'agitation.

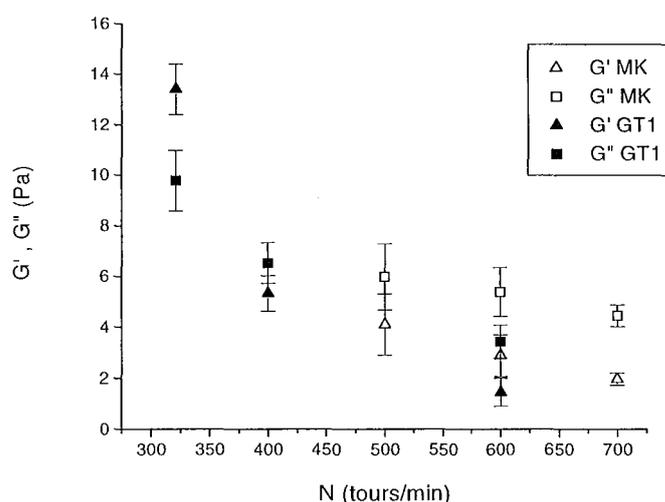


Figure IV-59.  $G'$  et  $G''$  à  $\omega=10$  rad/s des mousses de mix MK et GT1, obtenues à différentes vitesses d'agitation.

Les émulsifiants exercent indirectement une influence sur la structure de la mousse, en modifiant les capacités de foisonnement des mix. Des capacités de foisonnement différentes conduisent à une dispersion des bulles différente. Prenons par exemple le mix GTM et le mix

G. Ce dernier foisonne mal alors que le mix GTM présente de capacités de foisonnement relativement meilleures. Dans les mêmes conditions de foisonnement, *i.e.* à 400 tours/min avec le Grand Ruban, les spectres mécaniques sont distincts (Figure IV-60).

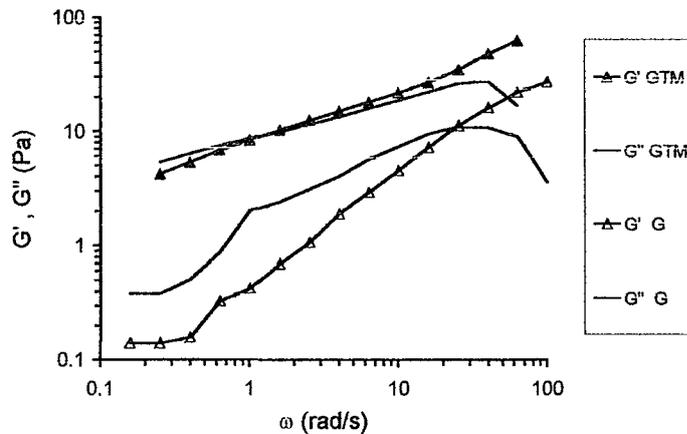


Figure IV-60. Spectres mécaniques des mousses de G et GTM obtenues à 400 tours/min., mobile GR.

Les stabilisants modifient la rhéologie des mix, mais aussi, ils marquent la viscoélasticité des mousses, particulièrement la gomme xanthane qui renforce les structures des mousses, en augmentant les modules  $G'$  et  $G''$  d'un ordre de grandeur par rapport au guar (Figure IV-61).

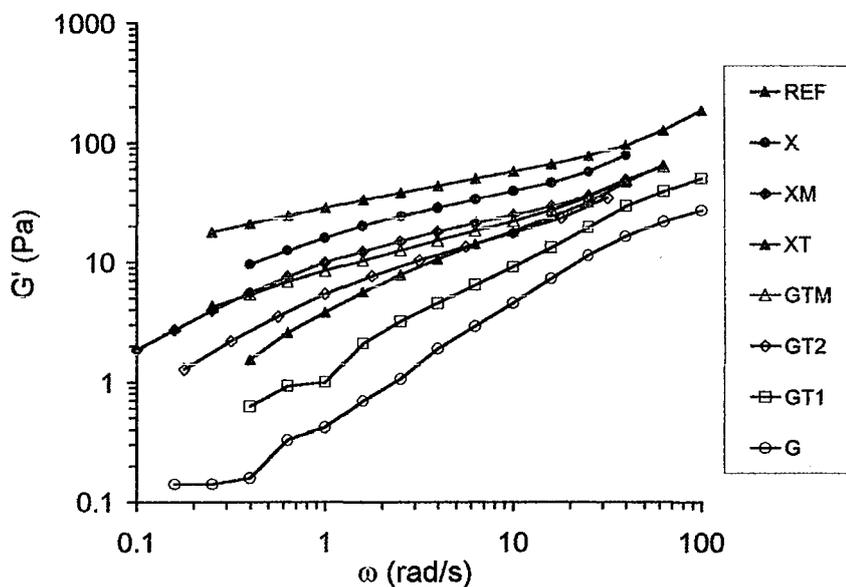


Figure IV-61. Module élastique  $G'$  de mousses obtenues à 400 tours/min., mobile GR.

Quelles que soient la formulation et les conditions de foisonnement appliquées, de l'examen des spectres mécaniques des mousses est ressortie une constante: des modules viscoélastiques élevés sont de façon réitérée associés à une structuration marquée de la mousse, en d'autres mots à une pente du module élastique  $G'$  faible en fonction de la fréquence et à une valeur plus petite de  $\tan \delta$ . Une illustration de ce constat est présentée dans les Figures IV-62 et IV-63, correspondant au foisonnement de plusieurs mix à 400 tours/min avec le Grand Ruban.

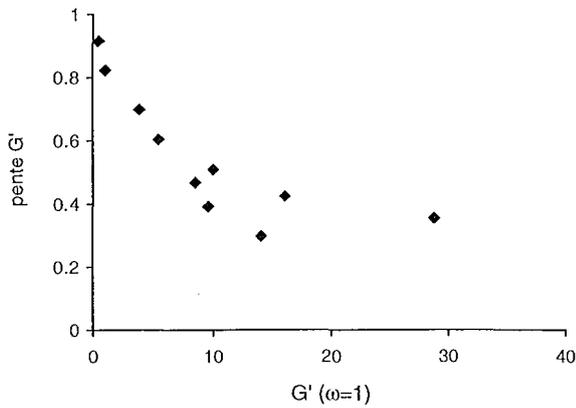


Figure IV-62. Pente (en fonction de la fréquence sur représentation log-log) du module élastique  $G'$  des mousses de mix, en fonction de la valeur de  $G'$  à  $\omega=1$  rad/s.

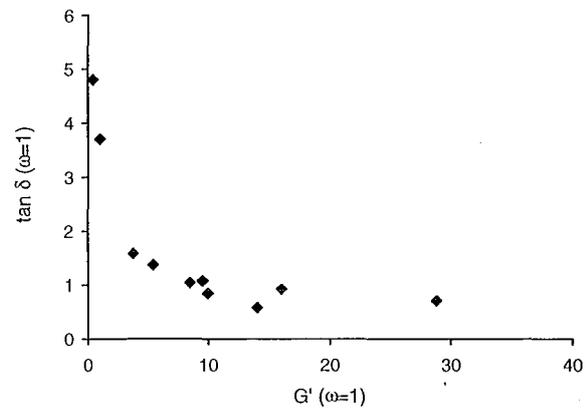


Figure IV-63. Valeur de  $\tan \delta$  à  $\omega=1$  rad/s en fonction de  $G'$  à  $\omega=1$  rad/s, des mousses de mix.

Le nombre de variables impliquées dans la formation de la structure des mousses est pléthorique dans notre protocole expérimental. Nous avons tenté d'apporter des éléments explicatifs sur les propriétés viscoélastiques des mousses. Nous avons défini un nombre réunissant des paramètres que nous ne pouvions pas fixer pour des raisons pratiques. Ces paramètres, relatifs à la formulation et aux conditions de foisonnement, peuvent favoriser ou défavoriser la structuration des mousses.

Si on considère le module élastique des mousses mesuré à 10 rad/s  $G'(\text{mousse},10)$ , nous avons observé qu'il dépend de la viscosité initiale du mix  $\eta_i$ , de ses capacités de foisonnement observées  $\eta_{sp}(300)$  et  $t(1)$ , de la structure du mix  $\tan \delta(\text{mix},10)$ , c'est-à-dire le rapport  $G''/G'$  mesurés à  $\omega = 10$  rad/s, et de la viscosité spécifique finale obtenue par foisonnement  $\eta_{sp}(\text{fin})$ . A partir de ces paramètres nous définissons le nombre  $F$  comme suit:

$$F = \frac{\eta_i \times \eta_{sp}(300)}{t(1) \times \eta_{sp}(\text{fin}) \times \tan \delta(\text{mix})}, \quad (\text{IV-6})$$

tel que  $G' = f(F)$ , et nous étudions la relation qui peut exister entre  $F$  et le module élastique  $G'$  de la mousse.

Le foisonnement des mix à 400 et 500 tours/min avec l'agitateur GR nous a permis d'obtenir les résultats que nous montrons Figure IV-64.

Nous observons que  $G'$  varie en fonction de  $F$  selon la relation:

$$G'(\text{mousse},10) = 1851.F^{0,565} \quad (\text{IV-7})$$

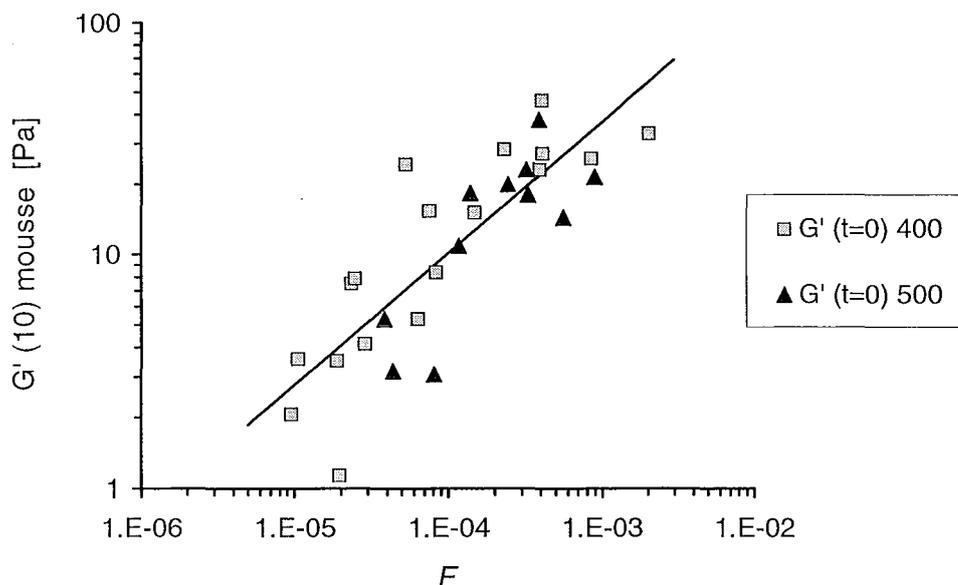


Figure IV-64. Module élastique  $G'$  des mousses, immédiatement après foisonnement, mix foisonnés à 400 et 500 tours/min, agitateur GR.

L'unité de  $F$  est le Pa, la même que le module élastique.  $F$  est calculé à partir de propriétés initiales du mix ( $\eta_i$  et  $\tan \delta$ ) et de paramètres liés à ses capacités de foisonnement ( $\eta_{sp}(300)$ ,  $t(1)$  et  $\eta_{sp}(\text{fin})$ ).  $F$  pourrait donc servir comme un estimateur de la force et de la qualité rhéologique de la mousse obtenue, et par conséquent des informations sur la structure de la mousse peuvent être prédites en observant comment se comporte un mix pendant le foisonnement. Comme l'indique l'expression de  $F$ , le couplage entre les propriétés du mix (formulation) et les conditions de procédé est évident et ces deux aspects difficilement dissociables. Néanmoins, il est envisageable de jouer sur l'un des paramètres afin de favoriser au maximum l'obtention de caractéristiques structurales recherchées du produit. Les mousses étant par nature instables, nous avons aussi étudié l'évolution dans le temps des propriétés rhéologiques des mix aérés.

#### La stabilité des mousses

Le suivi dans le temps des modules viscoélastiques  $G'$  et  $G''$  nous permet d'apprécier la stabilité de la structure aérée générée lors du foisonnement. Cette stabilité, ou instabilité, se manifeste en particulier par la variation dans le temps du module élastique. Nous sommes confrontés, comme nous l'avons évoqué dans la partie précédente au couplage formulation/conditions de procédé. Toutefois, nous dégagerons les conditions et les formulations que nous estimons meilleures pour obtenir une mousse de bonne qualité rhéologique et structurale, c'est-à-dire stable.

D'après notre expérience et les résultats obtenus avec les solutions modèle (IV.2.1.3), nous savons qu'un module  $G'$  augmentant dans le temps est synonyme d'instabilité, c'est à dire de drainage de la phase continue et crémage des bulles. Néanmoins, un module élastique  $G'$  stable

(ne variant pas ou peu dans le temps) n'est pas systématiquement lié à une stabilité de la mousse, car des cas de figure où le taux de foisonnement est faible peuvent présenter un module  $G'$  stable, mais aussi avec une valeur faible, proche de celle du  $G'$  du mix. Ces cas particuliers sont retrouvés pour des mix avec de faibles capacités de foisonnement et des vitesses d'agitation insuffisantes (par exemple les mix G, GT1, et GTM foisonnés à 400 tours/min avec l'agitateur GR).

Evidemment, les mix pour crème glacée ne sont à l'origine pas formulés pour produire une mousse sans être congelée, c'est pourquoi nous avons observé dans la plupart des cas, une instabilité de la mousse. Cette instabilité permet d'évaluer, d'une certaine façon, la structure des mousses.

Dans la plupart de nos expériences, un laps de temps de 300 s. a été choisi pour le suivi dans le temps, car un suivi prolongé des mix aérés relève peu d'importance ou d'intérêt pratique. Ce temps égal à 300 s. est relativement court, néanmoins il est possible d'observer dans ce laps l'évolution significative de  $G'$  lorsque les mousses sont instables.

Si on considère l'instant où le foisonnement est arrêté comme  $t=0$ , nous pouvons définir une valeur de  $G'$  à  $t=0$  et à  $t=300$  s., que l'on désignera par  $G'(t=0)$  et  $G'(t=300)$  respectivement. Ce  $G'(t=300)$  est élevé lorsque le taux de foisonnement de la mousse, représenté par  $G'(t=0)$  ou plus précisément par la différence  $G'(t=0) - G'(\text{mix})$ , est élevé (Figure IV-65). Autrement dit, la quantité de bulles dans la mousse et leur instabilité sont facilement détectables par des analyses non destructives, en mode oscillatoire à faible amplitude de déformation, dans notre configuration de rhéo-réacteur.

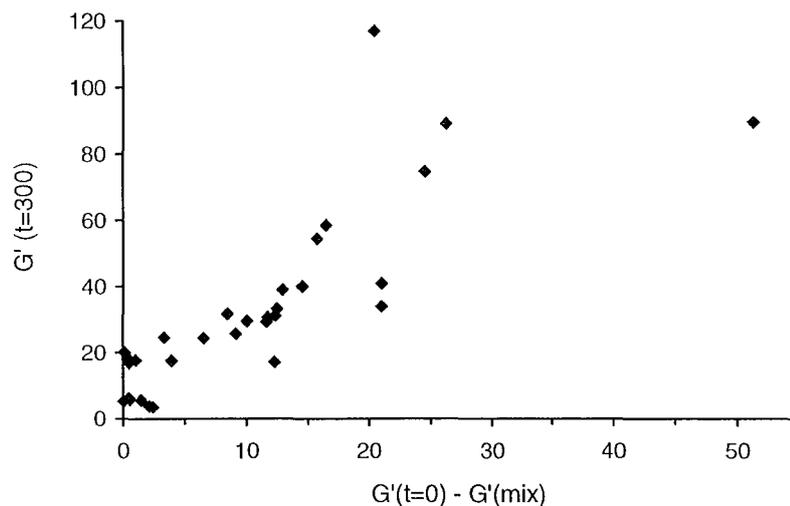


Figure IV-65.  $G'$  de la mousse à  $t=300$ s, en fonction de la différence  $G'(t=0)-G'(\text{mix})$ .

La contribution des bulles à la réponse mécanique des mousses varie proportionnellement avec la force de la structure de la phase continue, c'est-à-dire qu'un mix avec des modules viscoélastiques élevés verra en présence de bulles augmenter sa viscoélasticité de façon plus

importante par rapport à un mix avec des modules plus faibles. La loi d'Einstein appliquée aux mousses, appelée "foam limit case" s'écrit:

$$\frac{\eta_{mousse} - \eta_{mix}}{\eta_{mix}} = \eta_{sp} = \phi \quad (IV-8)$$

si nous transcrivons cette équation en termes de module élastique, supposant que l'élasticité des mousses varie de façon similaire à la viscosité de cisaillement avec la fraction volumique de gaz, nous pouvons écrire:

$$\frac{G'_{mousse} - G'_{mix}}{G'_{mix}} = \phi \quad (IV-9)$$

d'où 
$$G'_{mousse} = G'_{mix}(\phi + 1) \quad (IV-10)$$

D'après l'équation (IV-8), nous avons remplacé dans l'équation (IV-10) la fraction volumique de gaz par la viscosité spécifique des mousses obtenue après foisonnement (équation IV-11):

$$G'_{mousse} = G'_{mix}(\eta_{sp} + 1) \quad (IV-11)$$

Nous reportons dans la Figure IV-66 les modules élastiques des mousses en fonction du produit  $G'_{mix}(\eta_{sp}+1)$  correspondant. Nous voyons bien que l'équation IV-10 semble bien prédire la structure mécanique des mousses, connaissant les propriétés de la phase continue et la viscosité de cisaillement.

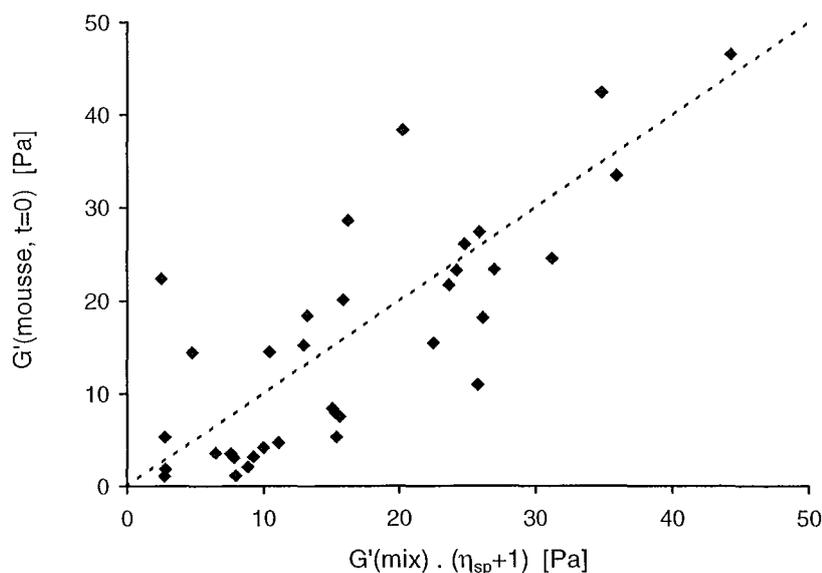


Figure IV-66. Module élastique des mousses à t=0, en fonction du produit  $G'_{mix} \times (\eta_{sp}(fin)+1)$ .

Des relations entre le module élastique  $G'$  et les caractéristiques structurales des mousses comme la fraction volumique de gaz et le diamètre moyen de bulles, sont données par des modèles tels que celui de Princen et Kiss (1989), applicable à des émulsions ou mousses concentrées:

$$G' = 1,77 \frac{\sigma}{r_{3,2}} \phi^{1/3} (\phi - \phi_{\max}) \quad (\text{IV-11})$$

Ce modèle prévoit que le module élastique varie proportionnellement et sensiblement (à la puissance 4/3) avec la fraction volumique, et inversement par rapport à la taille des bulles. Quand la mousse fabriquée dans le rhéo-réacteur est instable, au voisinage du mobile d'agitation qui sert d'outil de mesure du couple et qui permet de remonter aux données rhéologiques (dont  $G'$  et  $G''$ ), se créent deux zones. Au fond s'accumule la phase continue seule, par drainage, et au-dessus de ce liquide se crée une zone où la fraction volumique moyenne de gaz augmente. Ceci a été illustré par le visionnement du foisonnement précédemment. La deuxième zone contenant les bulles occupe la quasi-totalité de la zone de mesure, du moins dans les premières minutes de vie de la mousse.

Ce que nous observons dans la fenêtre temporelle de 300 s. est en fait l'image du réarrangement "rapide" de la mousse qui a lieu entre le régime d'agitation et l'état statique, où les bulles non stabilisées par le mix, probablement de grand diamètre, montent avec célérité en surface. S'ensuivent sur un laps de temps plus long les phénomènes de drainage et instabilité des plus petites bulles, plus ou moins retenues par le mix.

La Figure IV-67 montre sur un intervalle de 20 min. le suivi des modules élastiques de mousses de mix commercial, fabriquées à trois vitesses d'agitation différentes. Les mousses fabriquées à 500 tours/min., certainement grossières, montrent une augmentation très rapide de  $G'$  qui reste ensuite constant: la mousse est entièrement déstabilisée en moins de deux minutes. Par contre, les mousses fabriquées à 600 et 700 tours/min restent relativement stables pendant 5 min., le module visqueux  $G''$  diminuant un peu. Après 5 min., cependant, ces deux mousses voient leur module élastique augmenter considérablement de manière progressive, témoignant de la déstabilisation des bulles, certainement plus petites par rapport à la mousse fabriquée à 500 tours/min. Si l'on considère un taux de foisonnement équivalent pour les trois mousses à  $t=0$  (instant où l'agitation est arrêtée) nous constatons que le modèle de Princen et Kiss ne concorde pas avec nos résultats puisque des grosse bulles devraient donner un module élastique  $G'$  plus petit.

Le modèle de Princen et Kiss (éq. IV-11) ne tient pas compte de la polydispersité de la taille des bulles. Nous détectons en réalité avec le rhéo-réacteur, la présence des plus grosse bulles, même si elles sont présentes en faible quantité dans la zone de mesure. Il est clair qu'une

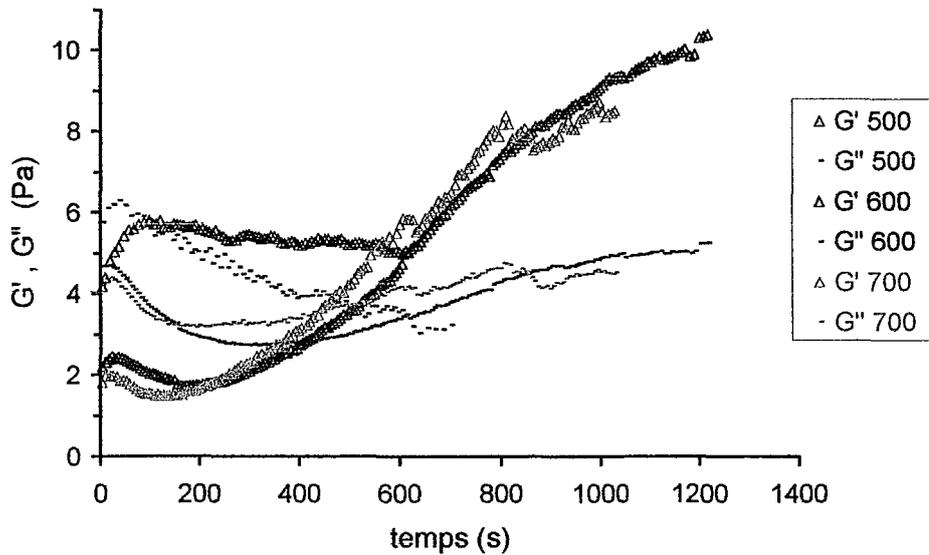


Figure IV-67. Suivi des modules viscoélastiques de mousses de mix MK, obtenues à 500, 600 et 700 tours/min, avec l'agitateur Ancre.

mousse instable fournit un spectre mécanique structuré, de par la présence de grosses bulles, donnant une réponse mécanique à dominante élastique, alors qu'une mousse de bonne qualité donnera un spectre à dominante visqueuse.

Rappelons que les mousses que nous fabriquons sont très "mouillées" et si des petites bulles sont bien dispersées, représentant seulement une fraction volumique de 0,5, les interactions entre bulles sont plutôt faibles et moins probables que si les bulles sont plus grosses. Les petites bulles créent bien entendu une structure plus élastique et plus visqueuse que le mix, mais le rapport entre  $G'$  et  $G''$  peut varier en fonction de la qualité de cette structure formée et il est possible que la mousse soit moins "structurée" que le mix. Par exemple, un mix stabilisé avec du xanthane, donc "structuré" avec une formulation et des conditions de procédé optimales, peut donner une mousse viscoélastique moins structurée. C'est le cas par exemple du mix REF ou du mix XM, foisonnés à 400 tours/min (Figures IV-68 et IV-69).

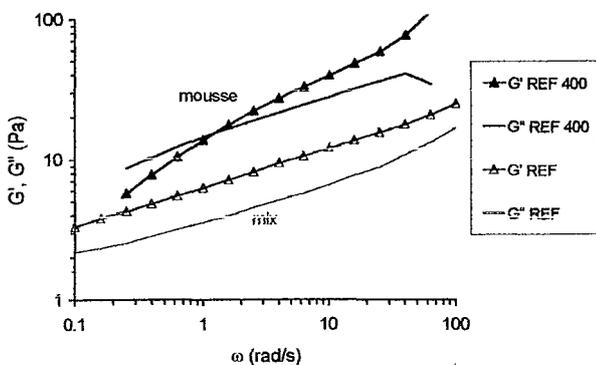


Figure IV-68. Spectres mécaniques du mix REF et de la mousse fabriquée à 400 tours/min.

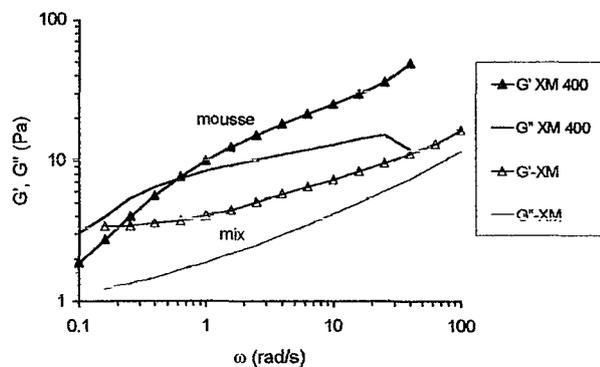


Figure IV-69. Spectres mécaniques du mix XM et de la mousse fabriquée à 400 tours/min.

### 3. CONCLUSIONS

L'étude du foisonnement dans le rhéo-réacteur a montré qu'il existe un couplage important entre la formulation des produits et les conditions de procédé. Leur choix est donc très important pour la qualité finale du produit.

L'évolution de la viscosité du mix pendant le foisonnement en fonction de  $\phi$  peut être estimée, en acceptant une certaine marge d'erreur, par les équations de Einstein pour des sphères rigides ou par son extension à des mousses ("foam limit"). Les capacités de foisonnement des mix sont fortement dépendantes de leur formulation en stabilisant et en émulsifiant, le Tween 80 favorise le foisonnement des mix et le xanthane donne de meilleures performances que la gomme guar. En règle générale, il est préférable de foisonner un mix avec un indice de consistance élevé et un indice d'écoulement faible, ce qui est contraire à ce que nous avons proposé pour les solutions modèle, probablement parce que dans ces solutions la stabilisation des bulles a lieu différemment par rapport au mix qui est un fluide complexe.

A cause des difficultés pratiques et du nombre important de variables impliquées dans le foisonnement, nous ne pouvons pas expliquer les effets isolés de la formulation et des conditions de procédé sur les propriétés rhéologiques des mousses. Toutefois, nous avons identifié une série de facteurs liés à la formulation (propriétés rhéologiques initiales), aux conditions de foisonnement (vitesse d'agitation) et leur combinaison (capacités de foisonnement des mix) favorables ou défavorables au développement structurel du produit.

La qualité de cette structure peut être appréciée par une caractérisation rhéologique en rhéo-réacteur. Les tests dynamiques sont en effet révélateurs de la qualité des mousses, elle-même étant le résultat de la formulation du mix et de son histoire. L'élasticité des mousses est un aspect de spéciale importance. Un module élastique dépendant de la fréquence (profil viscoélastique) et stable dans le temps est indicateur d'une bonne qualité et donc d'un bon choix de formulation et des conditions de foisonnement. L'optimisation du foisonnement des mix peut donc conduire à la fabrication d'une crème glacée de très bonne qualité (Windhab et Bolliger, 1995). Par ailleurs, l'outil que constitue le rhéo-réacteur peut s'avérer très utile pour le développement de nouveaux produits foisonnés.

Dans le chapitre suivant, nous aborderons la congélation des mix foisonnés en rhéo-réacteur, et nous présenterons notamment l'évolution rhéologique du produit, très marquée par la cristallisation de glace.

CHAPITRE V  
CONGELATION

## CHAPITRE V

# CONGÉLATION

Dans ce chapitre nous étudions l'étape clé du procédé de fabrication des crèmes glacées, la congélation. Les mix foisonnés sont refroidis puis congelés dans le rhéo-réacteur, où nous avons suivi le développement structurel de la crème glacée, et ce, par le biais d'un protocole expérimental spécifique que nous avons imaginé et mis au point. Ce protocole, alternant l'analyse mécanique dynamique à faible amplitude de déformation et le macromélange du produit, nous a permis d'identifier les empreintes rhéologiques marquées par la cristallisation de la glace, et d'étudier les effets de la formulation et des conditions opératoires.

Même si la congélation et les conditions de congélation prévalant dans notre configuration du rhéo-réacteur ne représentent pas nécessairement le procédé réel de congélation des crèmes glacées, un tel suivi rhéologique in situ est particulièrement intéressant pour évaluer comment la cinétique de congélation, donc la taille des cristaux et par conséquent la qualité de la crème glacée, peuvent être influencées par les conditions opératoires dans le foisonneur-congélateur (Hartel, 1996).

Les étapes de mise au point du montage et du protocole expérimentaux nous ont enseigné l'importance du choix des configurations géométriques, et du macromélange des cristaux de glace au sein du produit. Nous commençons donc ce chapitre par l'explication des résultats susceptibles d'être obtenus dans le rhéo-réacteur.

### 1. ASPECTS PRATIQUES SUR LA CONGELATION EN RHEO-REACTEUR

Nos premières expériences ont été effectuées avec le mix TH1 et l'Ancre, dans un premier temps sans raclage des parois de la cuve du rhéo-réacteur, et avec raclage dans un deuxième temps. La Figure V-1 montre une cinétique typique de la congélation de mix foisonné, sans renouvellement de produit aux parois. Nous pouvons donc imaginer la cristallisation et la croissance de cristaux concomitantes, formant un front progressant de la paroi de la cuve vers l'intérieur. La cinétique de congélation se divise clairement en deux étapes (1 et 2 dans la Figure V-1), la première rapide et la deuxième lente.

La première étape, qui correspond à l'apparition de cristaux de glace par nucléation primaire, commence quand la température atteint le point de congélation du système (mix+air), les modules  $G'$  et  $G''$  augmentent alors d'un ordre de grandeur en une minute environ, et ce, accompagné d'une augmentation substantielle de la température, due à l'exothermicité de la cristallisation. Précisons que l'extérieur de la cuve se trouve à une température constante et voisine de  $-10^{\circ}\text{C}$ . La deuxième étape, plus lente, montre encore une augmentation des modules

sur environ 10 min.; à cause du transfert de chaleur peu efficace entre le liquide de refroidissement à  $-10^{\circ}\text{C}$  et le produit se congelant, la température reste constante. Cette étape correspond à la croissance des cristaux déjà formés et certainement à une apparition modérée de nouveaux cristaux par nucléation secondaire.

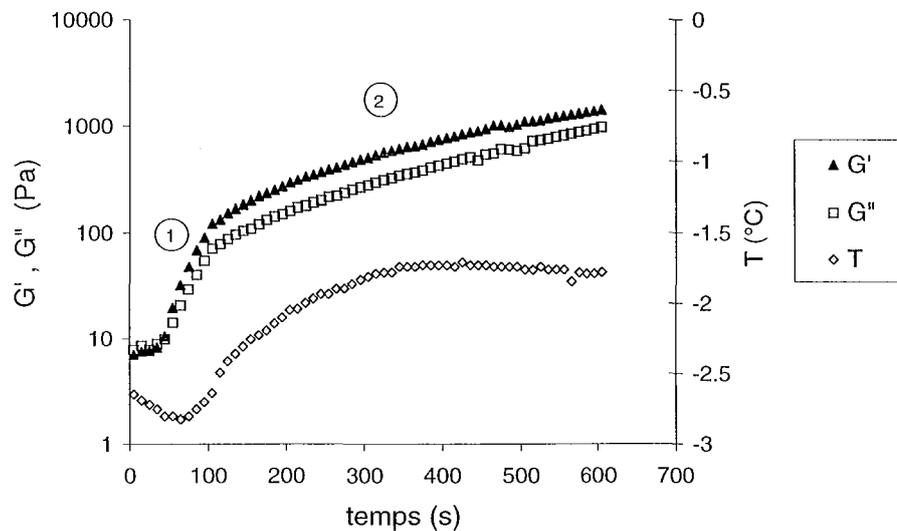


Figure V-1. Congélation de mix TH1 aéré, mobile Ancre, sans raclage.

Le raclage des parois en faisant tourner la cuve du rhéo-réacteur à vitesse modérée assure d'une part le renouvellement de produit congelé aux parois de la cuve et d'autre part la répartition homogène au sein du produit des cristaux de glace. Il en résulte une évolution de la viscoélasticité moins marquée (Figure V-2). Le profil de température est également différent. La température diminue progressivement car le transfert de chaleur est nettement amélioré par les cycles d'agitation / raclage. Un autre exemple de résultat est reporté en annexe (F).

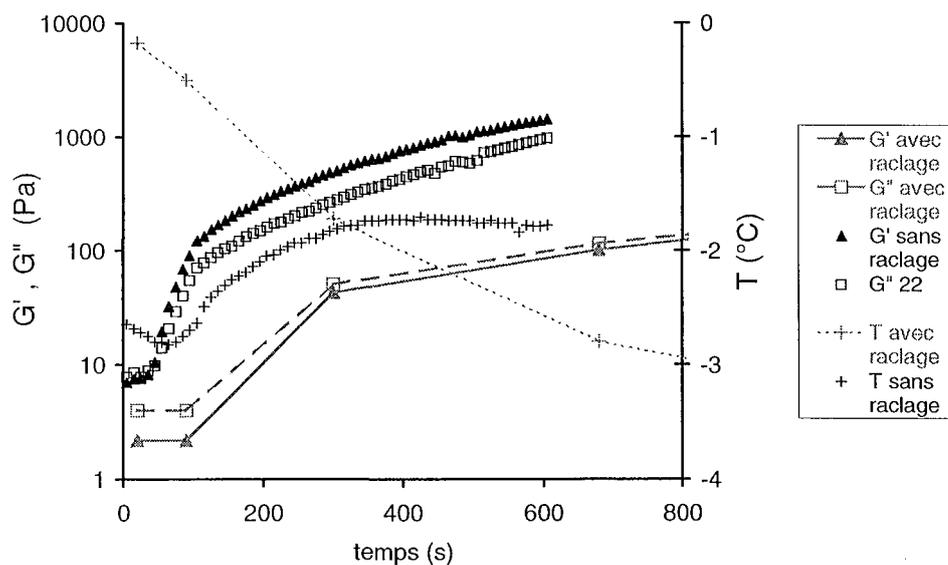


Figure V-2. Congélation de mix TH1 aéré, avec raclage (en rouge) et sans raclage (en noir).

Ce protocole, que nous appellerons méthode A, implique nucléation et croissance simultanées de nouveaux cristaux à chaque fois que la paroi est raclée. Certainement, le nombre de cristaux est plus grand et leur taille plus petite par rapport au cas de figure sans raclage. Goff et al. (1995) ont suggéré que des cristaux de glace plus petits et donc ayant moins de contact entre eux ont tendance à stocker moins l'énergie ou la contrainte de cisaillement, et donc à diminuer les modules viscoélastiques par rapport à un milieu avec de plus gros cristaux. Nos résultats confirment ces observations.

La croissance des cristaux en absence de raclage confère au produit congelé un caractère solide (Figure V-3), c'est-à-dire que le module élastique est supérieur au module visqueux et  $\tan \delta$  prend une valeur autour de 0,55. Quand les cristaux sont dispersés, le produit est modérément visqueux,  $\tan \delta$  étant à peine supérieur à 1 (Figure V-4). Dans la pratique, le raclage des parois permet aussi un suivi de la viscoélasticité plus prolongé dans le temps.

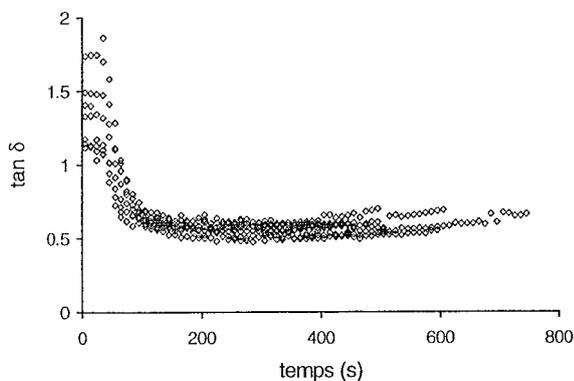


Figure V-3.  $\tan \delta$ , pendant la congélation de mousses de TH1, sans raclage.

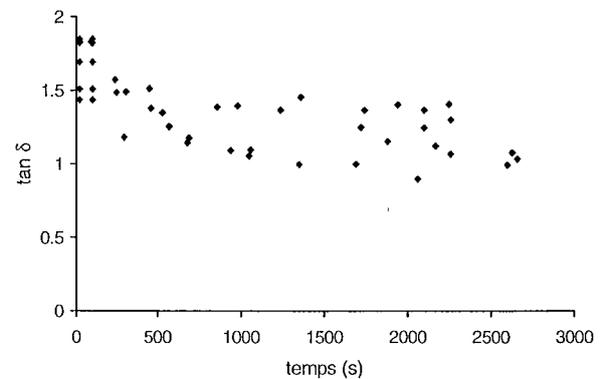


Figure V-4.  $\tan \delta$ , pendant la congélation de mousses de TH1, avec raclage.

Une autre représentation de l'évolution de la rhéologie du produit pendant la congélation, en fonction de la température, est présentée dans les Figures V-5 et V-6.

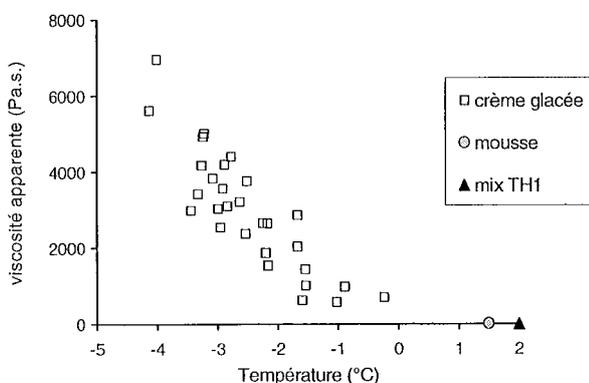


Figure V-5. Viscosité de la crème glacée de TH1, à  $0,01 \text{ s}^{-1}$  en fonction de la température.

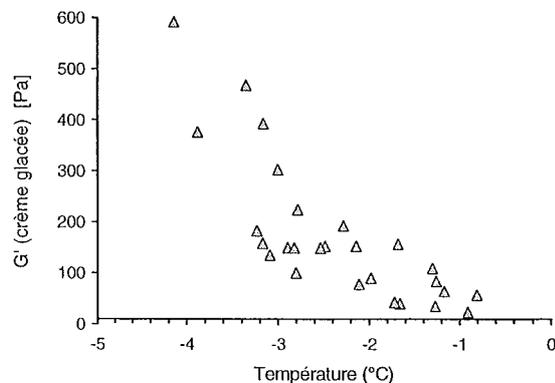


Figure V-6. Module élastique de la crème glacée de TH1, à  $\gamma=1\%$  en fonction de la température.

Dans la Figure V-5 la viscosité apparente de la crème glacée de TH1 est mesurée à  $0,01 \text{ s}^{-1}$ . On observe qu'à partir du moment où le mix foisonné atteint son point de congélation (aux alentours de  $-1^\circ\text{C}$ , sachant que l'erreur de mesure de la température est de  $\pm 0,8^\circ\text{C}$ ) la viscosité apparente du produit passe de environ  $2 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ . (mousse) à  $500 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ . Le refroidissement se poursuivant, la viscosité apparente augmente à raison de  $1500 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ . par degré Celsius.

Dans la Figure V-6 est représenté le module élastique, qui lui aussi augmente considérablement à mesure que le produit est congelé, et de façon plus marquée lorsque la température descend au dessous de  $-3^\circ\text{C}$ . Rappelons que le module visqueux évolue de façon similaire au module élastique, c'est-à-dire que  $\tan \delta$  reste pratiquement constant au cours de la cristallisation (Figure V-4). Cette température de  $-3^\circ\text{C}$  doit correspondre à deux situations qui se produisent simultanément.

(1) Lors de la congélation, l'apparition de cristaux est nécessairement accompagnée par la concentration de la phase continue qui devient par conséquent très visqueuse, surtout si elle contient des hydrocolloïdes. A une température donnée, l'empaquetage des cristaux peut devenir tel que les interactions entre eux font augmenter la rigidité de la structure. (2) De même, la concentration progressive de la phase continue liquide, où se trouvent notamment les épaississants tels que la gomme guar, peut conduire à l'enchevêtrement de ces épaississants. Cette situation correspond à une concentration d'épaississant communément dénommée  $C^*$  (*overlap concentration*; Lapasin, 1995) lorsqu'il s'agit d'un polymère en solution.

Nous reportons dans la Figure V-7 trois spectres mécaniques: du mix, du mix foisonné et de la crème glacée molle. L'évolution observée est directement liée aux modifications structurelles qui ont eu lieu pendant la cristallisation, pourvu que le spectre mécanique soit une image

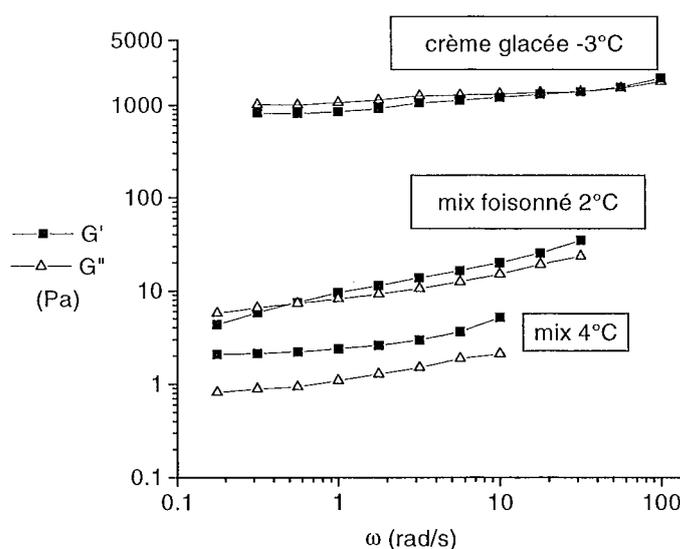


Figure V-7. Spectres mécaniques du mix GT2, du mix foisonné et de la crème glacée (1% de déformation).

macroscopique de la microstructure de la crème glacée, qui détermine ses propriétés physiques et sensorielles (Shama et Sherman 1966). La crème glacée est un milieu très structuré puisque les modules viscoélastiques sont pratiquement indépendants de la fréquence. Par ailleurs, nous voyons bien que la cristallisation, impliquant l'apparition de particules solides, renforce plus considérablement la structure du mix par rapport au foisonnement, qui équivaut à l'introduction de particules gazeuses déformables (Chavez Montes, 2001). Ce suivi rhéologique réalisé *in situ* pourra être utilisé pour l'étude de l'effet des conditions opératoires pendant la congélation.

Nous avons mené une expérience dans le but d'apprécier combien notre protocole expérimental s'approchait du procédé "réel" de congélation de la crème glacée. Nous avons pris le mix GT2 et choisi le Petit Ruban, qui permet de mesurer des viscosités plus élevées que les deux autres agitateurs (Ancre et Grand Ruban), dans les limites de mesure du rhéomètre, car il transmet un couple plus petit.

Le mix est foisonné de manière habituelle à 500 tours/min et une fois que le taux de foisonnement attendu est atteint, le refroidissement de la cuve est appliqué, jusqu'à congélation du produit en maintenant la même vitesse d'agitation que pendant le foisonnement. Cette expérience est illustrée Figure V-8. Au terme de l'expérience, que l'on nommera méthode B, un spectre mécanique du produit est déterminé à  $-7,3^{\circ}\text{C}$ .

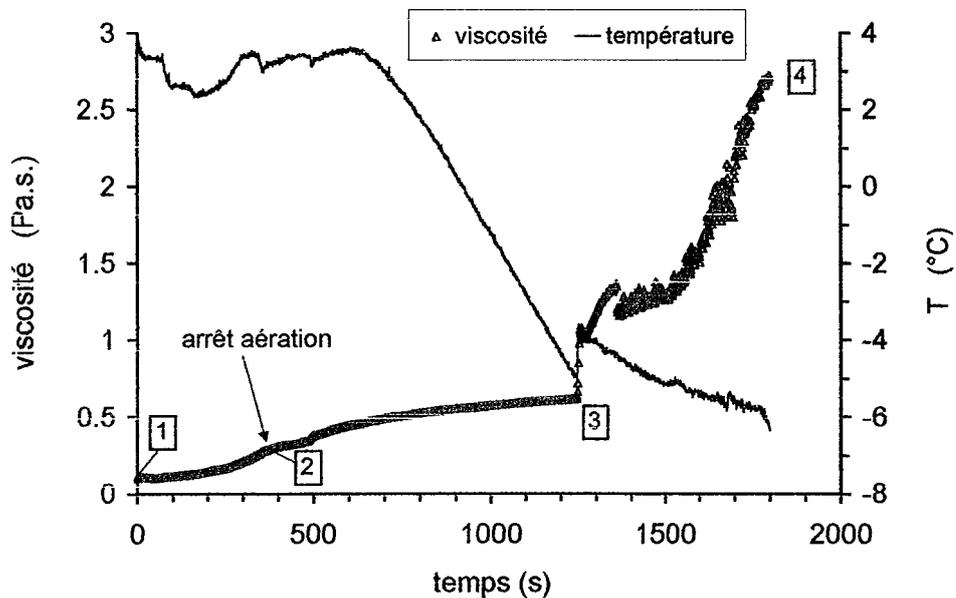


Figure V-8. Foisonnement et congélation de mix GT2 par la méthode B.

Les conditions de cisaillement peuvent être considérées comme comparables à celles qui sont appliquées dans un ECSR. La cristallisation ayant lieu dans ces conditions, nous obtenons une taille de cristaux probablement plus fine que lorsque nous effectuons la congélation par le biais du protocole expérimental établi (voir chapitre II: Matériels et Méthodes), que l'on nommera méthode A. Ce protocole se déroule sous des conditions très modérées de cisaillement afin de

permettre un suivi prolongé des modules viscoélastiques sans saturer le capteur de couple du rhéomètre. D'après ce protocole, nous avons congelé le même mix, foisonné dans les mêmes conditions (i.e. à 500 tours/min avec le Petit Ruban).

Un spectre mécanique de la crème glacée est déterminé à  $-7,1^{\circ}\text{C}$ . Les spectres mécaniques des crèmes glacées obtenues par les deux méthodes sont présentés Figure V-9. Il est clair que (1) les conditions de démarrage de la cristallisation ont une importance déterminante pour la qualité structurale du produit, et que (2) des conditions de cisaillement intenses sont nécessaires à l'obtention de cristaux monodisperses et de faible taille (Russell et al., 1999). Les spectres mécaniques de la Figure V-9 sont déterminés pratiquement à la même température, donc, s'agissant du même mix de départ, la quantité de glace formée dans les deux cas est la même. La formation de gros cristaux par la méthode A a conduit à une crème glacée avec des modules viscoélastiques dix fois plus élevés, par rapport à la crème glacée obtenue par la méthode B.

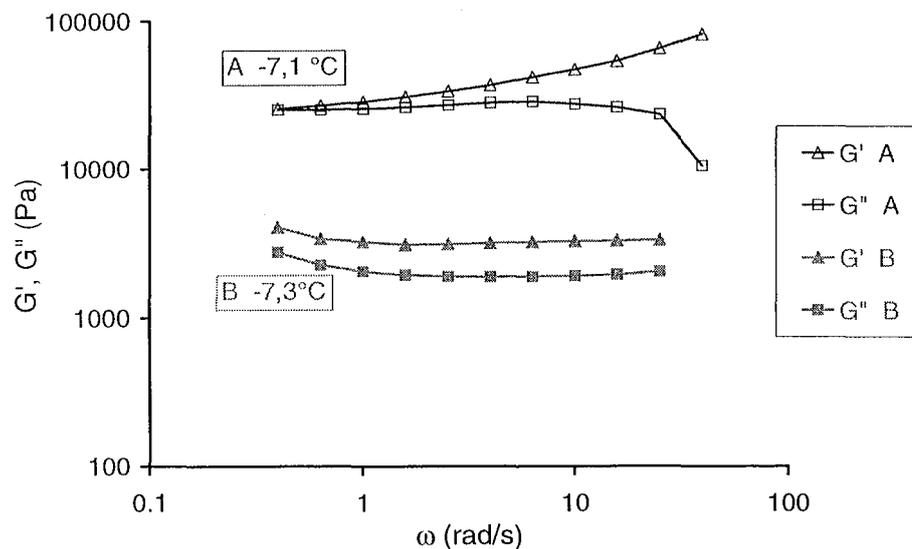


Figure V-9. Spectres mécaniques des crèmes glacées de GT2, fabriquées en rhéo-réacteur suivant deux méthodes différentes A et B.  $T = -7^{\circ}\text{C}$ ,  $\omega = 10 \text{ rad/s}$ .

Les conditions de congélation affectent de manière importante le développement structurel du produit, et cela est démontré par un suivi rhéologique en rhéo-réacteur. Même si notre protocole expérimental n'équivaut pas aux conditions de fabrication classiques de la crème glacée, nous pouvons étudier les effets de la formulation sur l'évolution de la viscoélasticité des produits pendant la congélation, ce qui fera l'objet de la partie suivante.

## 2. EFFETS DE LA FORMULATION SUR LA CONGELATION

Lors de la congélation, le support structurel de la crème glacée est principalement constitué d'une matrice de cristaux de glace. Il a beaucoup été publié sur les capacités des stabilisants à contrôler la croissance des cristaux (Donhowe et Hartel, 1996; Hagiwara et Hartel, 1996; Sutton et Wilcox, 1998) et donc sur l'importance de l'utilisation de tels ingrédients pour obtenir une bonne texture finale du produit. Mais peu d'informations sont disponibles au sujet de leur participation dans la cristallisation elle-même, ou plus précisément lors des premiers instants "de vie" de la crème glacée, c'est-à-dire les instant qui suivent le début de la cristallisation. D'autres facteurs de formulation comme le taux de foisonnement ou les émulsifiants sont jugés secondaires pour la congélation même (Buyong et Fennema, 1988; Hartel, 1996) et ne seront pas étudiés dans ce travail.

Nous avons cherché à mettre en évidence l'éventuel effet des gommes de guar et xanthane sur le développement structurel de la crème glacée. L'évolution des modules viscoélastiques des glaces XTM et GTM en fonction de la température est montrée dans la Figure V-10.

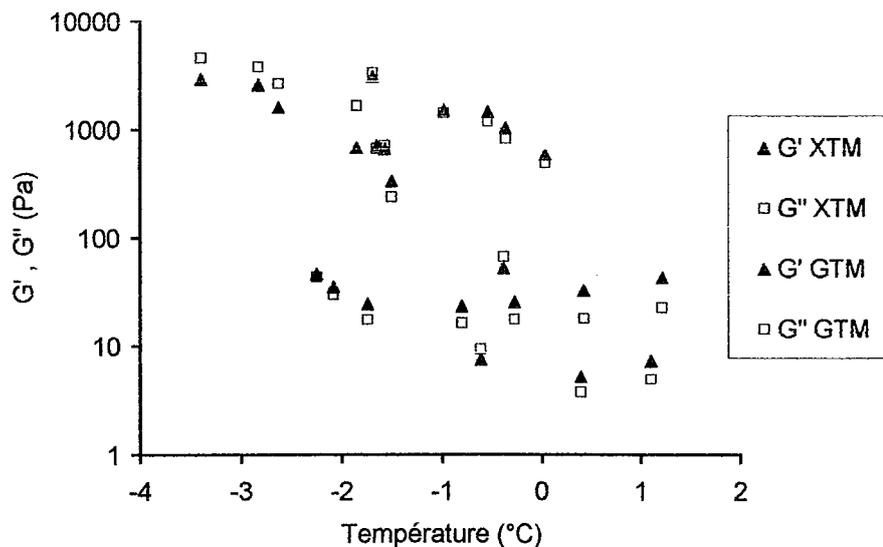


Figure V-10. Congélation des mousses de XTM et GTM.

Nous pouvons constater que malgré la différence de structure des mousses XTM et GTM, lorsqu'elles commencent à congeler, la valeur des modules viscoélastiques évoluent en fonction de la température de manière comparable. Une différence notable entre les deux systèmes est la température apparente de congélation, détectée par l'augmentation marquée des modules  $G'$  et  $G''$ . La mousse de GTM commence à congeler vers  $-0,5^{\circ}\text{C}$  alors que la mousse de XTM nécessite un refroidissement jusqu'à  $-2^{\circ}\text{C}$  pour congeler. Nous pensons que ces différences peuvent provenir des différences dans la structure des mousses, notamment du taux de foisonnement qui est probablement plus élevé pour XTM. Rappelons que nous avons montré

dans le chapitre précédent que le xanthane assure une meilleure rétention d'air par rapport au guar. Cela dit, les variations dans la mesure de la température entre chaque expérience, liées aux aléas expérimentaux, ne sont pas écartées.

Théoriquement, les stabilisants n'ont pas d'effet sur le point de congélation (Hartel, 1996), mais nos résultats pourraient indiquer une supériorité du xanthane sur le guar pour contrôler la taille des cristaux, et peut être aussi la capacité à retarder la cristallisation. D'après Goff et al. (1995), à une température donnée, un mix stabilisé –donc de meilleure texture– rend les modules viscoélastiques de la crème glacée inférieurs à un mix non stabilisé.

Notre suivi de la viscoélasticité des crèmes glacées donne des résultats similaires à ceux de Goff et al. (1995) qui ont suivi la décongélation de crèmes glacées entre  $-15$  et  $-5^{\circ}\text{C}$  dans un rhéomètre à plateaux parallèles. Comme eux, nous trouvons une relation linéaire entre le logarithme de  $G'$  ou de  $G''$  et la température. Nos résultats peuvent constituer un complément à ceux de Goff et al., car ils se situent à des températures supérieures à  $-5^{\circ}\text{C}$ . Nous avons trouvé une pente du tracé  $\log G'$  ou  $\log G''$  en fonction de la température de  $-1$  au début de la congélation (Figure V-11). Cette pente est estimée à  $-0,5$  selon les résultats de Goff et al., la congélation se poursuivant en deçà de  $-5^{\circ}\text{C}$ .

Nos résultats prouvent que les premiers instants qui suivent le début de la cristallisation, marquée par une augmentation considérable des modules viscoélastiques, sont critiques pour le développement structurel de la crème glacée et notamment pour la matrice des cristaux de glace. Les stabilisants ne semblent pas avoir une influence notable sur la cristallisation de la glace, qui est plutôt déterminée par les conditions de refroidissement et d'agitation. Néanmoins, on sait que les stabilisants jouent un rôle important, certes pendant le durcissement et le

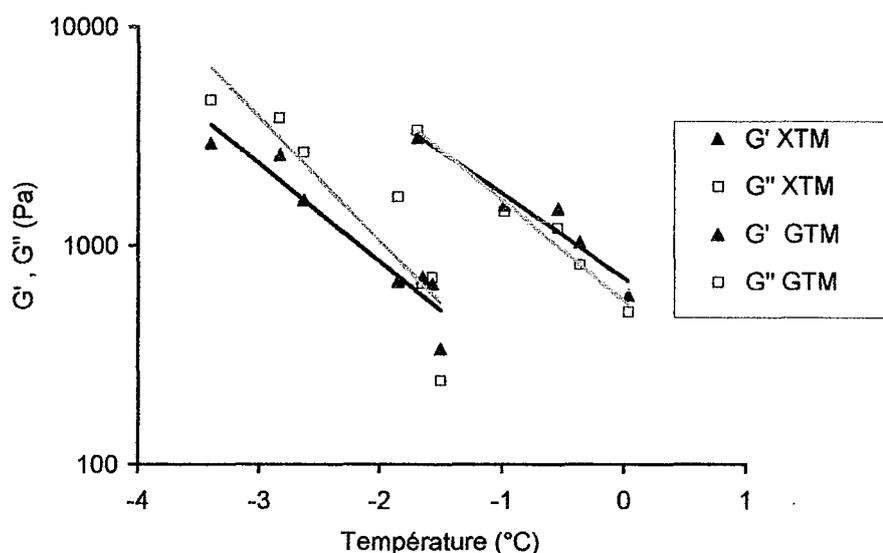


Figure V-11. Evolution de  $G'$  et  $G''$  des crèmes glacées après cristallisation en fonction de la température.

stockage, mais aussi dans le contrôle de la recristallisation de la glace dès les premiers "instants de vie" de la crème glacée. A ces instants des phénomènes de recristallisation et croissance ont déjà lieu, même dans un ECSR (Russell et al., 1999).

### 3. CONCLUSIONS

Le rhéo-réacteur s'avère un outil performant pour l'investigation de la structure (et son évolution) de produits au cours de procédés tels que le foisonnement ou la congélation. L'apparition des cristaux de glace entraîne un changement radical des propriétés rhéologiques du produit, qui en devenant très consistant, augmente ses modules viscoélastiques considérablement. Les conditions de nucléation et d'incorporation des cristaux de glace sont des facteurs importants qui détermineront la qualité finale du produit. Les stabilisants, se trouvant concentrés dans la phase non congelée, participent également au contrôle de la viscoélasticité. Le xanthane semble produire une crème glacée moins rigide que la gomme guar.

La cristallisation est donc au centre de la production d'une crème glacée et les cristaux de glace détermineront en grande partie la qualité du produit, y compris l'appréciation du consommateur. Cependant, la phase congelée, même si elle peut représenter jusqu'à 70% en masse du produit fini, est accompagnée d'autres unités structurales qui participent aussi à la texture et jouent également un rôle important dans la qualité finale. Dans le chapitre suivant, nous présentons l'évolution de la structure vue d'un point de vue différent, puisque nous montrerons comment évolue la structure des globules gras, ainsi que l'effet des émulsifiants sur cette évolution.

---

CHAPITRE VI  
STRUCTURE, QUALITÉ ET TEXTURE

## CHAPITRE VI STRUCTURE, QUALITÉ ET TEXTURE

Jusqu'ici nous avons montré comment la rhéologie du produit est transformée pendant le procédé de fabrication des crèmes glacées. Nous avons insisté sur les deux principales entités structurelles, à savoir les bulles d'air et les cristaux de glace. A elles deux elles constituent, certes, le squelette du produit et déterminent en quelque sorte la "consistance" qui peut être appréciée par le consommateur. Cependant, celui-ci recherche une satisfaction dans les crèmes glacées, et les savoure à travers un ensemble d'attributs de qualité, notamment la texture. L'objet de notre travail n'est pas celui de définir ce qu'est la texture des crèmes glacées. Nous tenterons toutefois de montrer comment certains aspects de la texture –mesurables par des techniques instrumentales ou par évaluation sensorielle– sont liés à la structure de l'émulsion de globules gras. En effet, la matière grasse est transformée au cours du procédé de fabrication de la crème glacée, et ces transformations sont affectées par la formulation, en particulier par les émulsifiants, et les conditions de procédé. L'homogénéisation détermine la qualité de l'émulsion du mix et la congélation induit le phénomène de coalescence partielle, qui, nous le montrerons, est importante pour la qualité et la texture finales du produit.

### 1. L'EMULSION DU MIX

Nos mix sont tous une émulsion de globules gras à 12%, de taille moyenne typique de 1  $\mu\text{m}$  et dont la distribution ne dépend théoriquement que de la pression d'homogénéisation (Goff, 1997). Nous montrerons dans cette première partie de quelle façon la taille des globules gras du mix est affectée par la pression d'homogénéisation, et nous mettrons en évidence que la formulation –notamment le type et la concentration d'émulsifiants– peuvent avoir également une influence notable sur la distribution de tailles.

La source des globules gras dans le mix est la crème laitière, qui est mélangée aux autres ingrédients, et le mélange est ensuite pasteurisé. A ce stade, nous appellerons ce mélange le mix non homogénéisé. Avant l'homogénéisation, les globules gras ont une taille moyenne d'environ 3  $\mu\text{m}$ , que l'on retrouve donc dans des matières premières telles que le lait (Walstra et Oortwijn, 1984), et dans nos mix non homogénéisés (cf. Annexe C).

Le mélange d'ingrédients est ensuite homogénéisé, dans le but d'obtenir une émulsion de globules gras plus fine et plus stable. Nous avons utilisé dans notre travail deux systèmes d'homogénéisation: un homogénéisateur classique à une valve, et un homogénéisateur à haute pression (Microfluidics) où le produit est passé par une "chambre d'interaction" spécifique. Dans les deux appareils nous avons trouvé, aux mêmes pressions appliquées, des résultats

similaires en termes de distribution de tailles des globules gras. Nous ne précisons donc pas par la suite le type d'appareil utilisé.

Un exemple typique de l'effet de la pression d'homogénéisation sur la distribution de tailles des globules gras dans le mix est présenté dans les Figures VI-1 et VI-2.

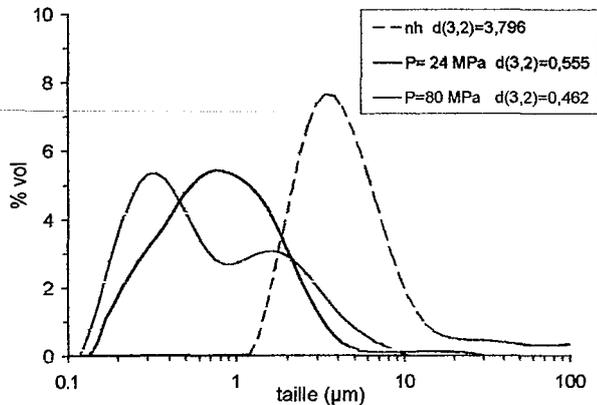


Figure VI-1. Distribution de tailles des globules gras du mix GT2 non homogénéisé, homogénéisé à 24 MPa et à 80 MPa.

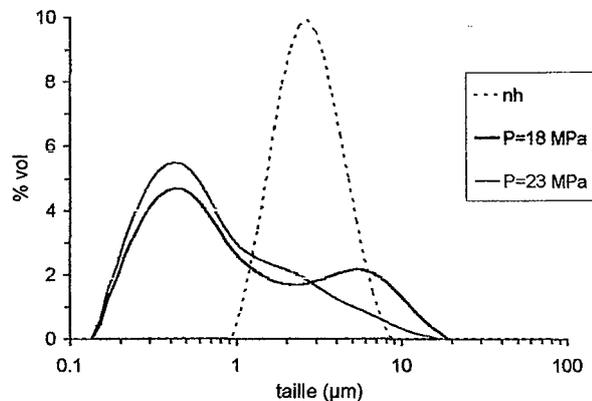


Figure VI-2. Distribution de tailles des globules gras du mix REF non homogénéisé, homogénéisé à 18 MPa et à 23 MPa.

La réduction de la taille de toutes les particules a lieu dans l'homogénéisateur, aboutissant à des diamètres de Sauter d'environ  $0,5 \mu\text{m}$ . Il faut noter que les distributions de taille s'élargissent, c'est-à-dire que les tailles peuvent s'étaler sur deux ordres de grandeur (entre  $0,1$  et  $10 \mu\text{m}$ ), et que dans certains cas la distribution dans les mix homogénéisés n'est pas symétrique. Apparemment, l'homogénéisateur crée une grande population de particules submicroniques, mais subsistent aussi des globules plus grands qui peuvent recalescer et former une minorité de particules de taille plus grande que la taille maximale de particule trouvée dans le mix non homogénéisé (Figure VI-2). Une autre représentation de l'effet de l'homogénéisation est

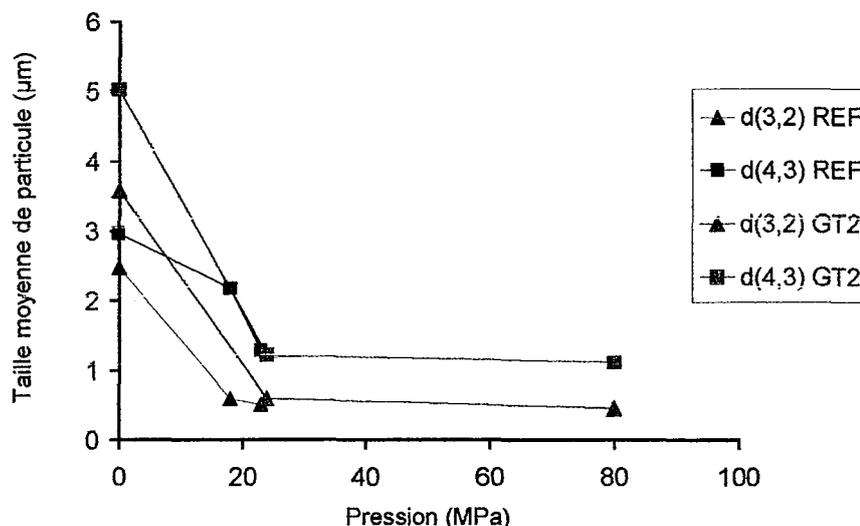


Figure VI-3. Evolution des diamètres moyens, en surface et en volume, des globules gras dans le mix GT2 et REF en fonction de la pression d'homogénéisation.

présentée dans la Figure VI-3 pour les mêmes mix que précédemment.

Visiblement, un passage à 20 MPa suffit pour obtenir les tailles de globules gras recherchées (1  $\mu\text{m}$  en moyenne), et il est pratiquement inutile d'appliquer des pressions supérieures, du moins pour nos formulations de mix, car elles ne conduisent pas à une réduction supplémentaire significative de la taille moyenne des particules.

Dans l'industrie agro-alimentaire, il est conseillé d'effectuer l'homogénéisation d'émulsions en deux "étages", en appliquant d'abord la pression normale d'homogénéisation et ensuite une pression plus faible, afin d'éviter des phénomènes de recalescence. Nombre de modèles d'homogénéisateurs sont dotés de deux valves en série à pression réglable, de manière à ce que le produit puisse être homogénéisé deux fois en un seul passage. Les homogénéisateurs que nous avons utilisé n'avaient pas cette configuration, de sorte que nous y avons fait passer le mix deux fois, d'après la méthodologie que nous avons établie pour la fabrication du mix. Le deuxième passage, à 6 MPa, en effet diminuait systématiquement les populations de globules gras des classes de taille les plus grandes de la distribution dans le mix homogénéisé une fois à 24 MPa. Un exemple est montré dans la Figure VI-4. Les tailles moyennes sont donc diminuées par un deuxième passage (voir Annexe C).

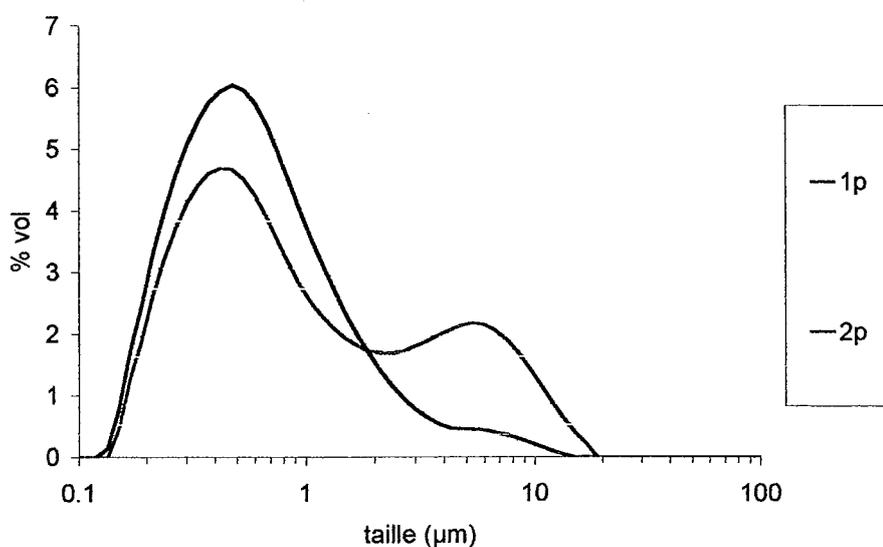


Figure VI-4. Distribution de tailles des globules gras du mix REF après 1 passage à 24 MPa (1p) et après un deuxième passage à 6 MPa (2p).

Nous avons souhaité vérifier si d'autres facteurs avaient une influence sur la taille des globules gras du mix. La maturation n'entraîne pas de modification de taille des globules gras (Figure VI-5). La viscosité du mix pourrait avoir une légère influence, car un mix moins visqueux (comme le mix G) donne des tailles légèrement plus faibles (Figure VI-6). La stabilité au stockage peut être altérée néanmoins par l'absence d'émulsifiants. En effet, l'homogénéisation n'a d'intérêt que si les mix contiennent des émulsifiants capables de stabiliser la nouvelle surface créée.

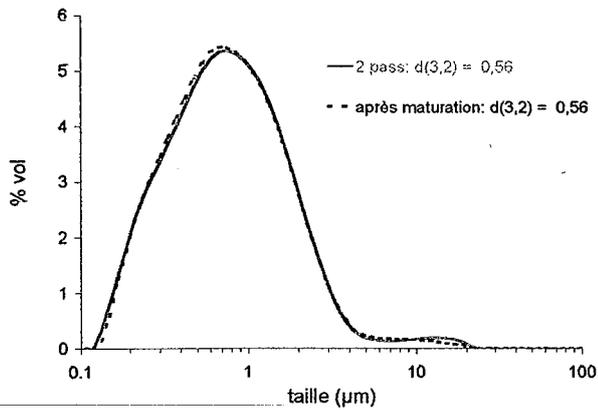


Figure VI-5. Distribution de tailles des globules gras du mix GT2 avant et après maturation.

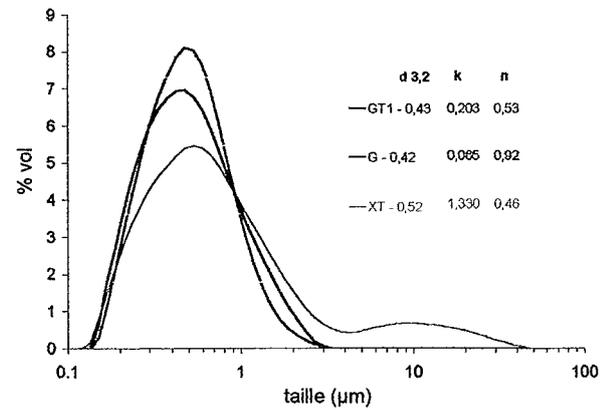


Figure VI-6. Distributions de tailles des globules gras des mix GT1, G et XT mûris.

Nous montrons dans la Figure VI-7 l'évolution de la taille moyenne des globules gras pendant le stockage à 4°C, le mix G, sans émulsifiant, présente déjà après homogénéisation une taille de globules supérieure à celle des mix avec du Tween 80 GT1 et T, ce qui est signe de recalescence. Après un jour de stockage, les globules peuvent poursuivre une légère coalescence, qui semble s'arrêter, probablement grâce aux propriétés émulsifiantes des protéines de lait présentes. Les mix GT1 et T gardent une taille moyenne faible, inférieure à 1 µm, et l'émulsion est stable pendant la durée du stockage des mix (8 jours), ce qui prouve la nécessité de l'usage des émulsifiants pour la stabilité du mix.

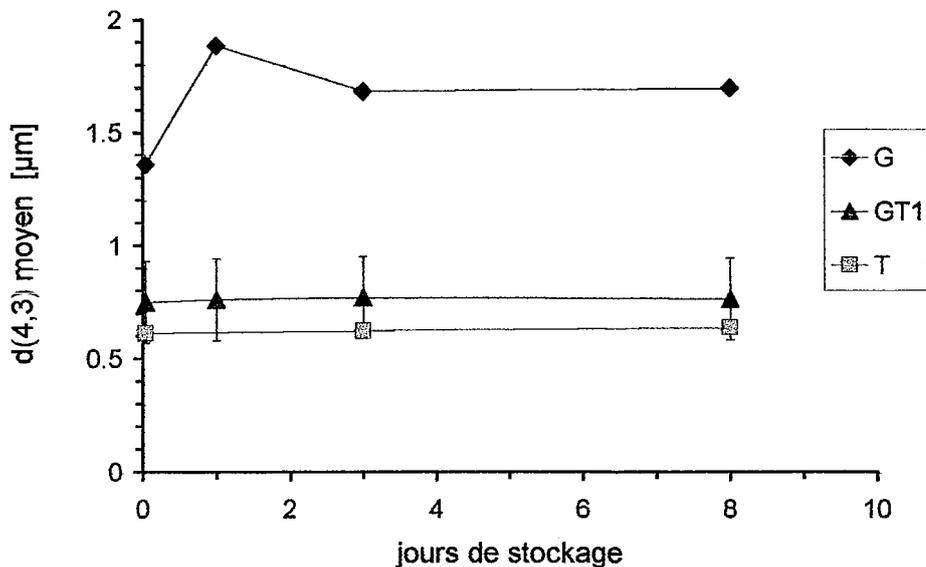


Figure VI-7. Evolution du diamètre moyen en volume des globules gras dans les mix G, GT1 et T, pendant le stockage.

Le mix X, sans émulsifiant et avec du xanthane comme épaississant, a montré que l'absence d'émulsifiant peut être dramatique pour la stabilité du mix homogénéisé. La presque totalité des globules gras dans le mix X homogénéisé sont coalescés, comme le montre la Figure VI-8. Ce phénomène, que nous pouvons qualifier de barattage, s'observe également lorsque de la crème seule sans émulsifiant est homogénéisée. Mais le mix G reste, en comparaison, nettement plus

stable. La gomme guar aurait-elle donc aussi des propriétés de surfactant? Cela a déjà été évoqué par Pal (1996). Nous verrons que, du moins pour le mix X, l'instabilité prémature de l'émulsion du mix conduit à un produit de mauvaise texture.

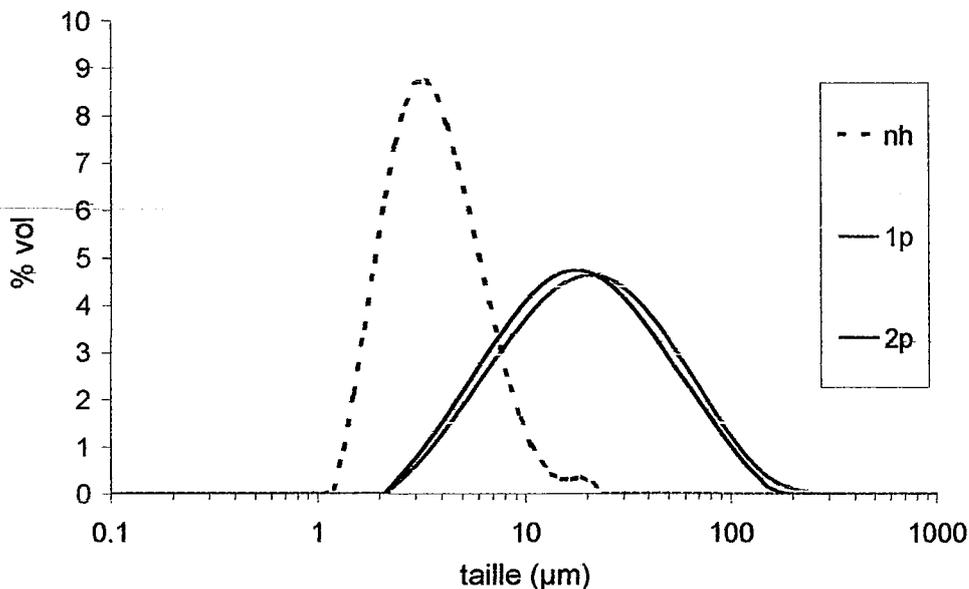


Figure VI-8. Distribution de tailles des globules gras du mix X non homogénéisé (nh), après un passage à 24 MPa (1p), et après un deuxième passage à 8 MPa (2p)

L'émulsion du mix, générée par l'homogénéisation, est foisonnée et congelée pour constituer la crème glacée. La congélation provoque le phénomène de coalescence partielle des globules gras (voir chapitre I), lui même associé à la qualité du produit final. La partie suivante sera consacrée à l'étude de cette coalescence et de l'influence des émulsifiants sur celle-ci.

## 2. LA DESTABILISATION DE L'EMULSION

Des recherches récentes ont montré que la déstabilisation de l'émulsion de globules gras du mix a lieu lorsque le produit est congelé pour fabriquer la crème glacée. Il a été montré que deux conditions simultanées sont nécessaires pour que ce phénomène ait lieu: l'application de cisaillement et le refroidissement simultanés. Dans un premier temps, nous avons souhaité savoir si les conditions de foisonnement et congélation dans le rhéo-réacteur pouvaient induire l'agrégation des globules gras dans le mix.

Dans le rhéo-réacteur, un cisaillement modéré (entre 100 et 400  $s^{-1}$ ) est appliqué pendant le foisonnement, sans congélation, et ensuite le refroidissement a lieu avec seulement un cisaillement faible (25  $s^{-1}$ ) pendant les cycles de raclage, d'après notre protocole expérimental (voir Matériels et Méthodes). Ni le cisaillement seul (foisonnement) ni la congélation subséquente en rhéo-réacteur provoquaient de changement significatif de la distribution de

tailles des globules gras dans la mousse ou la crème glacée, par rapport au mix de départ (résultats non montrés).

Nous avons donc fabriqué des crèmes glacées par un procédé classique avec un congélateur *batch* où cisaillement intense et refroidissement ont lieu en même temps. L'évaluation de la distribution de tailles des globules gras dans les échantillons de crème glacée durcie a décelé la coalescence des globules gras, et ce, selon les émulsifiants utilisés dans chaque formulation. Un exemple de cette coalescence dans la glace de mix GTM est présenté Figure VI-9. Cette figure montre les distributions de tailles des globules gras dans le mix et dans la crème glacée, déterminées par granulométrie laser, technique avalisée par Gelin et al. (1994), ainsi que par Goff (1997b).

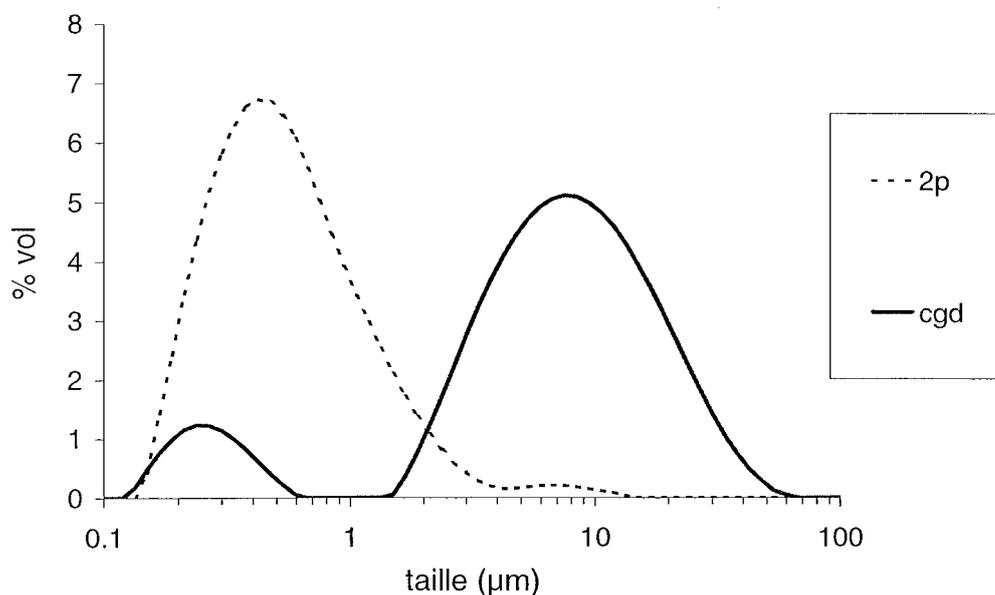


Figure VI-9. Distribution de tailles des globules gras du mix GTM (2p) et dans la crème glacée durcie (cgd).

Cette figure montre deux éléments: (1) la formation d'agrégats, en leur majorité avec une taille supérieure au  $d(0,9)$  du mix, et (2) une population de globules gras de très petite taille, inférieure au micron, visiblement capables de résister au phénomène de coalescence partielle.

La distribution dans la crème glacée peut donc être bimodale. Nous nous sommes intéressés plus particulièrement à la formation d'agrégats stables dans la crème glacée. Nous avons pour cela proposé une méthode expérimentale, utilisant un diffractomètre laser, pour quantifier un "degré" de coalescence des globules gras dans la crème glacée. Nous avons défini un paramètre pour quantifier le phénomène de coalescence partielle, que nous avons appelé **degré de déstabilisation**. Celui-ci correspond à la somme des fractions volumiques, en pourcentage, de taille supérieure au  $d(0,9)$  du mix. Si aucun agrégat n'apparaît, le degré de déstabilisation est nul, et par contre, si tous les globules gras sont coalescés, le degré de déstabilisation est de 100.

## 2.1. EFFETS DE LA FORMULATION

Nous montrons dans la Figure VI-10 les degrés de déstabilisation des globules gras dans des crèmes glacées de formulations différentes. Il est clair que la formulation en émulsifiants est critique pour la déstabilisation de l'émulsion. La combinaison de Tween 80 et MG à 0,1% conduit à une déstabilisation optimale, supérieure à 85%, indépendamment du stabilisant employé. Le MG à 0,2% produit également la déstabilisation des globules gras mais de façon plus modérée, avec un taux de 60% de déstabilisation. Ces résultats sont en accord avec ceux de Goff et al. (1999). L'absence d'émulsifiant a des conséquences flagrantes, aucune déstabilisation n'étant visible dans la crème glacée X. Dans ce cas, l'agrégation des globules gras a en fait eu lieu avant la congélation, pendant ou juste après l'homogénéisation, ce qui conduira –nous le verrons par la suite– à un produit de mauvaise qualité (Chavez-Montes, 2002b).

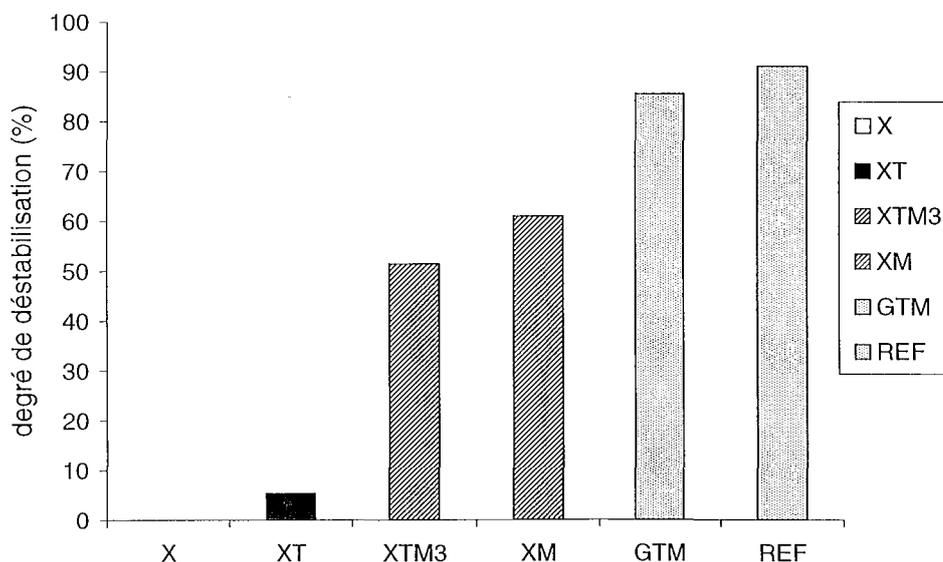


Figure VI-10. Degré de déstabilisation des globules gras dans les crèmes glacées X, XT, XTM3, XM, GTM et REF.

On sait que le Tween 80 est le responsable principal de la fragilisation des globules gras et de leur conséquente déstabilisation pendant la congélation, cependant, le mix XT a produit une crème glacée sans qu'il y ait déstabilisation des globules gras, puisque nous n'avons obtenu que 5% de déstabilisation. Cela soutiendrait l'idée selon laquelle deux émulsifiants à HLB éloignés sont nécessaires à la déstabilisation de la matière grasse. En effet le HLB du Tween 80 est de 15, et celui du MG est de 3,8 (Becher, 1966). Un excès de Tween 80 rend visiblement l'émulsion trop stable et empêcherait la coalescence partielle.

Etonnamment, le mix XTM3, bien qu'il contienne la quantité optimale d'émulsifiants pour la déstabilisation des globules gras (d'après nos résultats), n'a présenté qu'une déstabilisation

modérée, équivalente à celle du mix XM. Le mix XTM3 contient deux fois moins de xanthane par rapport au mix XTM. Ce résultat pourrait indiquer que la gomme xanthane contribue à la déstabilisation des globules gras, ce qui expliquerait aussi en partie la déstabilisation marquée de l'émulsion du mix X. Goff et Spagnuolo (2001) ont trouvé en effet une déstabilisation de la matière grasse dans des crèmes glacées, moins importante en absence de stabilisant. Des investigations plus approfondies sur le rôle éventuel du xanthane dans la stabilité des émulsions pourraient être envisagées.

Il est accepté que le degré de déstabilisation est lié à des attributs de qualité du produit telles que la texture et le comportement à la fonte. Dans la partie qui suit nous tenterons d'établir des liens entre la structure des globules gras et les qualités de la crème glacée.

### **3. LES RELATIONS QUALITE – STRUCTURE**

Nous avons confronté nos résultats expérimentaux à ce qui est publié dans la littérature, concernant les liens qui existent entre la structure adoptée par la matière grasse dans la crème glacée et des propriétés du produit fini, appréciables quand il est consommé.

#### **3.1. LE COMPORTEMENT DE FONTE DE LA CREME GLACEE**

Un des critères de qualité, parmi un grand nombre, et qui s'inscrit dans notre problématique est la manière dont la crème glacée fond quand elle est placée dans une situation de consommation, c'est-à-dire à température ambiante (Marshall et Arbuckle, 1996).

Lorsque la crème glacée est laissée fondre sur une grille, ce sont les cristaux de glace et la phase continue qui coulent, tandis que le squelette structurel, constitué principalement par les bulles d'air associées aux globules gras partiellement coalescés, tend à rester sur place et retient plus ou moins sa forme. La stabilité à la fonte de ce réseau est supposé dépendre du degré de déstabilisation de la matière grasse.

Ainsi, une crème glacée présentant un degré élevé de déstabilisation retient sa forme, alors que l'effondrement d'un échantillon est signe d'un faible degré de déstabilisation (Koxholt et al., 2001; Bolliger et al., 2000).

Nous montrons dans la Figure VI-11 des échantillons de crèmes glacées immédiatement après être sortis du congélateur de stockage ( $t=0$ ) et une heure après exposition à température ambiante (25°C). Nous remarquons que le degré de déstabilisation des globules gras est corrélé à la résistance à la fonte. Les crèmes glacées contenant du MG et du Tween 80 à 0,1%

présentent une très bonne rétention de la forme. Les crèmes glacées X et XT, qui avaient un faible degré de déstabilisation, fondent rapidement sans retenir la forme initiale de l'échantillon. La crème glacée XM s'effondre de la même façon, malgré un taux élevé de déstabilisation de 61%. Mais la crème glacée XTM3, avec un degré de déstabilisation similaire, de 51%, reste stable. Koxholt et al. (2001) suggèrent qu'il doit y avoir une taille critique moyenne des agglomérats au dessous de laquelle la crème glacée fond rapidement.

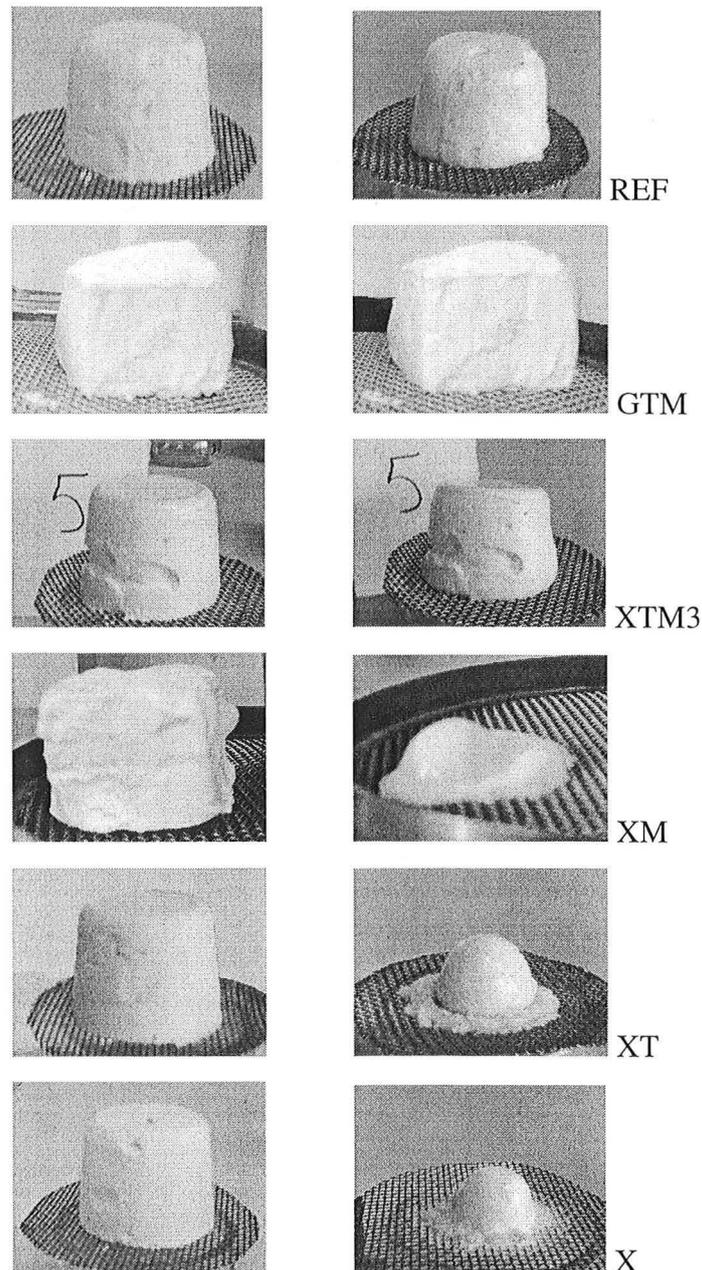


Figure VI-11. Crèmes glacées immédiatement après sortie de stockage ( $t=0$ , à gauche) et après une heure à température ambiante (à droite).

Le Tableau VI-1 montre les diamètres volumiques  $d(4,3)$  moyens des globules gras dans la crème glacée durcie. La dite taille moyenne critique des agrégats se trouve donc autour de  $5,6 \mu\text{m}$ . Les différences de comportement entre les crèmes glacées XM et XTM3 ne pouvant s'expliquer de façon probante par le  $d(4,3)$  moyen, nous montrons dans la Figure VI-12 la

distribution de tailles des globules gras dans les deux échantillons. Les deux distributions diffèrent entre elles par la répartition des populations de globules gras de petites tailles (moins de 4  $\mu\text{m}$ ).

Tableau VI-1. Diamètre moyen des globules gras, basé en volume, dans la crème glacée.

Crème glacée	d(4,3)
REF	10,20
GTM	12,57
XTM3	5,67
XM	5,68
XT	0,92
X	1,83

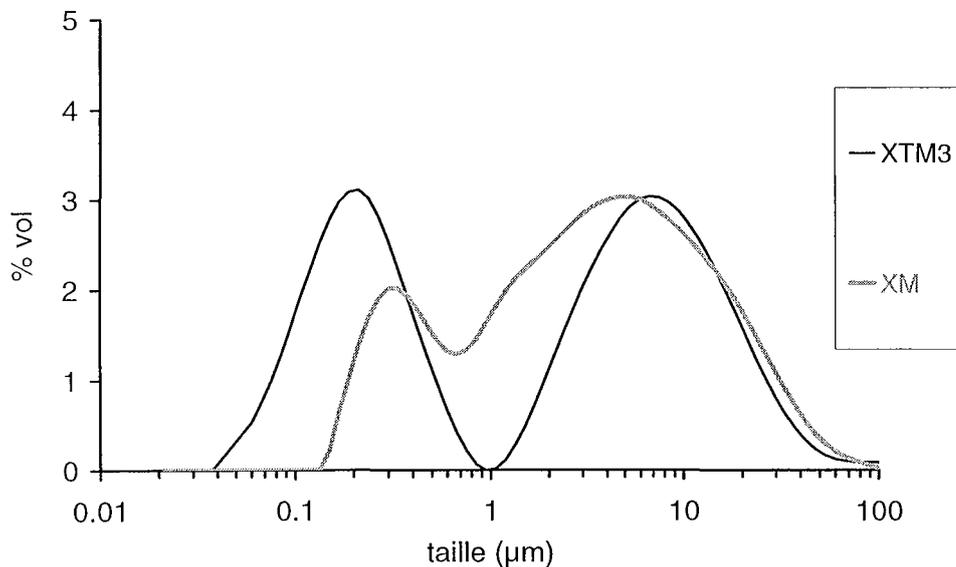


Figure VI-12. Distribution de tailles des globules gras dans les crèmes glacées XTM3 et XM.

Cette différence peut indiquer que le mécanisme de déstabilisation n'est pas tout à fait le même, dans tous les cas la combinaison de MG et Tween 80 conduisait à la création de deux populations distinctes, l'une de globules gras individuels de moins de 1  $\mu\text{m}$  et l'autre de globules gras coalescés de plus de 1  $\mu\text{m}$ , comme il est reporté dans la littérature (Bolliger et al., 2000). Au contraire, les échantillons instables gardaient une distribution plus homogène, ou du moins ne présentaient pas une distribution franchement bimodale.

La déstabilisation recherchée de la matière grasse serait-elle donc nécessairement accompagnée de la subsistance de globules gras individuels de petite taille? Nous avons constaté que la congélation du mix pour fabriquer les crèmes glacées conduisait à une production importante de particules submicroniques détectables par le diffractomètre laser, d'où l'obtention de distributions bimodales dans les crèmes glacées. Il n'est pas exclu qu'il s'agisse de particules issues d'interactions entre des entités autres que les globules gras, par exemple les stabilisants

ou les protéines de lait, qui dans des conditions particulières promouvraient la déstabilisation de la matière grasse.

Puisque la coalescence partielle des globules gras se reflète sur la façon de fondre de la crème glacée, car elle en constitue un pilier structurel, nous avons cherché à trouver une signification appréciable par le consommateur lors de la dégustation.

### 3.2. L'ANALYSE SENSORIELLE DE LA CREME GLACEE

#### 3.2.1. Aspects pratiques sur l'évaluation sensorielle des crèmes glacées

Nous avons demandé à des juges non entraînés d'évaluer une série d'attributs sensoriels sur des échantillons de crème glacée. Les attributs sont classés en quatre catégories, qui suivent un ordre chronologique d'apparition dans une situation de consommation du produit: (1) apparence, (2) corps, ou résistance ressentie manuellement quand le produit est pris avec une cuillère, (3) intensité du froid et du goût, qui sont les premières impressions dans la bouche, et (4) viscosité et texture, correspondant à un ensemble d'attributs lors de la dégradation du produit dans la bouche et de la déglutition. La feuille de réponse où sont données les instructions aux juges, ainsi que les résultats de l'analyse sont présentés en annexe (D).

Nous nous intéresserons plus particulièrement aux évaluations donnant des informations directes sur la consistance et la texture des crèmes glacées. Dans un premier temps, nous avons déterminé les interactions entre certains attributs, c'est-à-dire si leurs appréciations varient conjointement (coefficient égal à 1), ou de manière opposée (coefficient égal à -1), ou si elles sont indépendantes (coefficient égal à 0). Le calcul du coefficient de corrélation (Macro Excel) est basé sur la covariance et l'écart type (déviation standard).

Nous avons trouvé des relations intéressantes entre certains attributs qui sont appréciés en association ou en opposition par les juges. Nous présentons les relations plus significatives dans les Tableaux VI-2 et VI-3.

Dans le Tableau VI-2 nous montrons les corrélations positives, donc des paires d'attributs variant conjointement ou redondants. Des liens entre l'apparence, le goût et la texture peuvent être relevés. L'apparence dure est liée au goût de lait/crème; l'apparence dure se réfère à un produit bien congelé, qui ne fond pas facilement et concentré en solides totaux (Yumbe, 1996), ce qui serait associé par les juges à la perception du goût du lait en poudre, typiquement "lourd". Le goût sucré est associé au goût de lait/crème, mettant en évidence le caractère d'exhausteur de goût du saccharose.

Tableau VI-2. Corrélations positives: attributs variant conjointement.

Attribut 1	Attribut 2	Coefficient de corrélation
Apparence dure	Goût de lait / crème	0,817
Goût de lait / crème	Goût sucré	0,824
Texture moelleuse	Recouvrement en bouche	0,920
Recouvrement en bouche	Sensation grasse résiduelle	0,730

La texture moelleuse, le recouvrement en bouche et la sensation grasse résiduelle sont tous trois associés et liés à la perception de la matière grasse, principal contributeur à ces caractères de la texture (Aïme et al., 2001).

Nombre d'attributs sont antagonistes et par conséquent appréciés de manière opposée (Tableau VI-3). L'appréciation d'un attribut peut masquer celle d'un autre, et de plus, le plus souvent, un des deux attributs antagonistes est révélateur de défauts de qualité. Nos résultats montrent comment s'équilibrent certaines perceptions de la texture. Celle-ci est principalement appréciée à travers d'une part les cristaux de glace, responsables de la sensation de refroidissement et parfois d'une texture graveleuse, et d'autre part à la matière grasse qui apporte notamment rondeur et le caractère moelleux.

Ainsi, l'apparence rugueuse, signe de la présence de gros cristaux de glace, est opposée au caractère moelleux. D'après nos résultats, la sensation de refroidissement est critique dans l'appréciation de la texture des crèmes glacées par le consommateur. Cette sensation est d'ailleurs une des principales caractéristiques qu'il recherche. Et la perception de la texture en est dépendante.

Tableau VI-3. Corrélations négatives: attributs opposés

Attribut 1	Attribut 2	Coefficient de corrélation
Apparence rugueuse	Texture moelleuse	-0,896
Refroidissement	Texture moelleuse	-0,817
Refroidissement	Recouvrement en bouche	-0,905
Refroidissement	Sensation grasse résiduelle	-0,627
Goût sucré	Arrière goût	-0,723
Recouvrement en bouche	Arrière goût	-0,618

Une sensation de refroidissement intense est systématiquement jugée opposée à la texture moelleuse, au recouvrement en bouche et à la sensation grasse résiduelle. L'intensité du froid ressenti est liée à la quantité de glace dans le produit et à la taille des cristaux. Or, la matière grasse est intimement associée à la texture moelleuse et elle atténue l'intensité du refroidissement perçue (Aïme et al., 2001).

La perception du goût est visiblement améliorée par le saccharose et la matière grasse, qui à travers le goût sucré et le recouvrement en bouche respectivement masquent les éventuels arrière goûts.

Tout n'est cependant pas clair dans l'évaluation sensorielle de la crème glacée, nous attendions par exemple une bonne corrélation entre (1) le "corps gommeux" et la viscosité, qui sont tous deux des descripteurs de la consistance; (2) l'apparence rugueuse et le refroidissement, associés aux cristaux de glace et (3) le goût de lait/crème et la texture moelleuse, conséquents de l'effet de la matière grasse. Les coefficients de corrélation entre les attributs mentionnés sont présentés dans le Tableau VI-4.

Tableau VI-4. Corrélations faibles

Attribut 1	Attribut 2	Coefficient de corrélation
Corps gommeux	Viscosité	-0,092
Apparence rugueuse	Refroidissement	0,569
Goût de lait / crème	Texture moelleuse	0,450

Nous pouvons toujours analyser les résultats plus en détail. La Figure VI-13 montre les notes de viscosité en fonction des notes de "corps gommeux". En effet, plus ce dernier attribut est noté élevé, plus la viscosité appréciée dans la bouche est également notée élevée, et ce, pour quatre échantillons: XT, REF, X et GV. Mais ce n'est pas le cas des échantillons Haagen Dazs et XTM3.

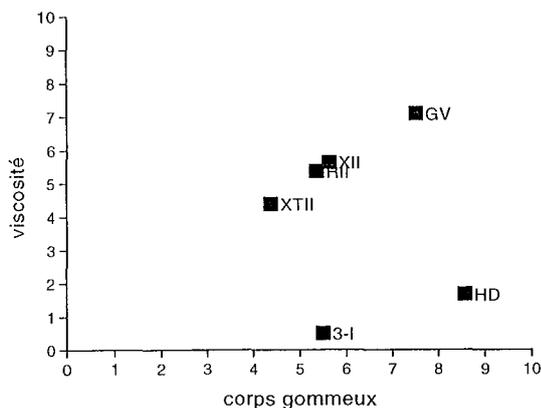


Figure VI-13. Notes moyennes de viscosité en fonction des notes moyennes du corps, sur 10.

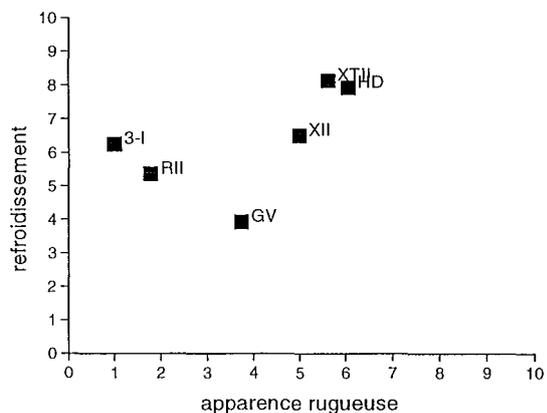


Figure VI-14. Notes moyennes de l'intensité du refroidissement en fonction des notes moyennes de l'apparence rugueuse, sur 10.

Il se peut alors que la viscosité soit jugée faible et en même temps que le corps soit jugé "gommeux". C'est notamment le cas de l'échantillon Haagen Dazs, une glace naturelle et haut de gamme à contenu élevé de solides totaux, ce qui doit la rendre consistante lors de sa manipulation. Mais elle ne contient pas de gommages épaississants, ce qui explique la faible

viscosité notée. Pour la glace XTM3 l'explication est similaire puisqu'elle contient deux fois moins de xanthane que les échantillons XT, REF et X. Voilà donc un bon exemple de l'effet des additifs, en l'occurrence les gommes, sur la texture. Il est donc possible de viser le réhaussement d'un attribut spécifique pour donner un caractère particulier au produit par le biais de la formulation.

La Figure VI-14 montre les notes du refroidissement en fonction des notes de l'aspect rugueux. Celui-ci est indicateur de la présence de gros cristaux, ce qui devrait augmenter la sensation de refroidissement (Aime et al., 2001). Cette association a lieu en effet lorsque l'apparition des cristaux est visible à l'œil nu, c'est-à-dire quand la note de refroidissement est supérieure à 3,5/10. Les échantillons XTM3 et REF avaient une apparence lisse, sans que la sensation de refroidissement soit affectée. L'effet des émulsifiants sur la déstabilisation de la matière grasse et donc sur l'aspect en sont l'explication, et cela est d'ailleurs un signe de très bonne qualité.

La texture moelleuse est certes liée au goût de lait/crème, mais pas nécessairement à la quantité de matière grasse, puisque les échantillons X, XT, REF et XTM3 ont la même quantité de matière grasse et présentent des notes de moelleux allant de 5,5 à 9,9. Là encore il y a un effet important des émulsifiants qui jouent un rôle essentiel sur la perception du goût et de la texture. L'échantillon GV avec un faible goût de lait/crème, puisqu'il doit contenir moins de crème que les autres échantillons, présente toutefois une bonne texture. Ceci prouve qu'il est tout à fait possible, et cela est bien maîtrisé par les glaciers, de fabriquer un produit de bonne texture à travers l'emploi d'additifs et une formulation étudiée, tout en s'affranchissant de l'inclusion de taux élevés de matière grasse.

Ayant présenté sommairement la signification des attributs évalués et les relations existantes entre eux, nous présentons quelques résultats statistiques importants montrant les différences entre les échantillons et nous mettrons en évidence l'existence de relations claires entre la structure de la crème glacée, ses propriétés physiques, sa formulation, et les perceptions sensorielles, en particulier la texture.

La texture n'est pas toujours clairement définie puisqu'elle réunit des propriétés diverses selon le produit dont il est question. La texture peut être considérée comme la manifestation sensorielle de la structure, et celle-ci est de nature complexe dans la crème glacée.

### **3.2.2. Propriétés sensorielles des crèmes glacées**

Nous avons trouvé pour tous les attributs une différence significative (avec un seuil de signification  $\alpha$  de 0,1) entre les six échantillons évalués, et ce, déterminé par une analyse de variance. Globalement, les appréciations des juges ont été bien distinctes entre les deux échantillons du commerce. Ceux-ci étaient différents de nos échantillons préparés au

laboratoire. Parmi nos propres formulations, nous avons trouvé des différences pour certains attributs.

Nos crèmes glacées ont une apparence plus "dure" que les glaces du commerce, qui semblent fondre plus rapidement, ce qui est dû pour la glace GV à la présence de sirops de glucose qui fait augmenter le point de congélation (Smith et al., 1984), et pour la crème glacée HD au faible taux de foisonnement facilitant le transfert de chaleur et donc la fonte. Pour l'apparence rugueuse des différences apparaissent entre nos échantillons: XTM3 et REF sont lisses, alors que X et XT sont moyennement rugueuses, comme HD. Cela doit être dû essentiellement à l'effet des émulsifiants. Des concentrations de 0,1% de Tween 80 plus 0,1% de MG donnent un meilleur aspect, plus mat que les crèmes glacées avec 0,2% de Tween 80 ou sans émulsifiant.

Le caractère gommeux est supérieur pour les échantillons HD et GV par rapport à nos formulations. Pour la crème glacée HD cela était attendu puisqu'elle est réputée avoir un taux élevé de solides et un faible taux de foisonnement, ce qui accentue le caractère gommeux (Marshall et Arbuckle, 1996). Pour la glace GV cela doit être dû aux stabilisants peut être en excès par rapport à nos formulations. En effet cet échantillon compte des gommages de guar et de caroube, de l'alginate de sodium et des carraghénanes dans sa formulation. Comme nous le verrons plus loin dans ce chapitre, cet échantillon, fondu, donne en effet une viscosité plus élevée que les autres.

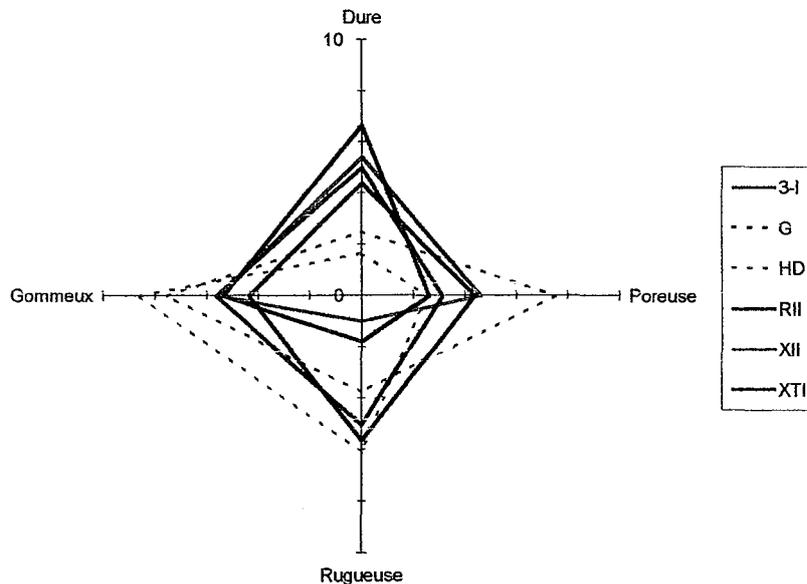


Figure VI-15. Profil de l'apparence et du corps en coordonnées polaires.

L'intensité du refroidissement est visiblement liée à une apparence rugueuse, révélée par la présence visible de cristaux de glace, donc trop gros. Un refroidissement trop intense est signe de mauvaise qualité (Aime et al., 2001); la glace XT moins bonne, donne statistiquement une intensité de refroidissement plus forte que les glaces REF et GV donnant un refroidissement moyen.

La richesse du goût de lait ou crème est un signe de bonne qualité et ce goût est attendu dans une crème glacée. Dans nos glaces XTM3 et REF cette note de goût est peut être trop forte, alors qu'il est moyen pour les glaces GV, HD et XT2. Notons que l'excès de Tween 80 (XT) modifie sensiblement le goût apporté par la matière grasse. Souvent, les juges notaient pour l'échantillon XT un arrière goût "chimique", amer ou incongru (noisette, amande, chocolat, œuf...). Le reste des échantillons n'a pas révélé d'arrière goût remarquable d'après les juges, à part peut être la glace GV qui donnait parfois un goût de "café".

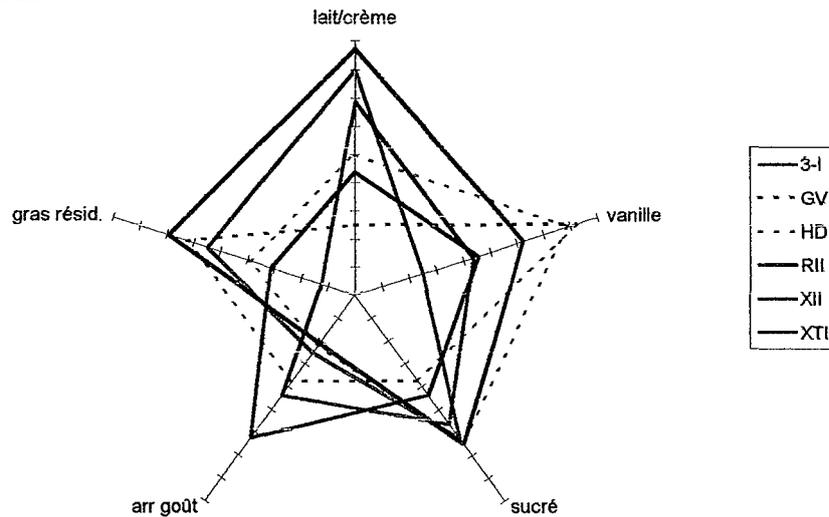


Figure VI-16. Profil du goût

Tous les échantillons ont été notés moyennement visqueux, sauf HD qui n'a pas de stabilisants et XTM3 qui n'en contient que 0,075%. Nous avons trouvé, comme Aime et al. (2001) une bonne corrélation ( $r^2 = 0,820$ ) entre la note sensorielle de la viscosité et la viscosité mesurée à  $25 \text{ s}^{-1}$  (Figure VI-17). Cela montre l'importance des stabilisants dans la perception de la texture.

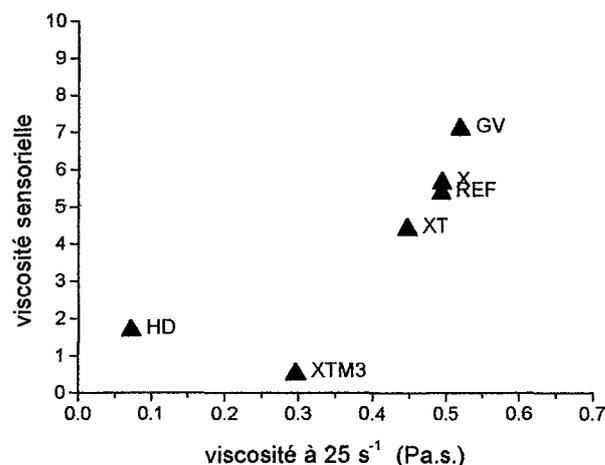


Figure VI-17. Note sensorielle de viscosité en fonction de la viscosité de la crème glacée fondue mesurée à  $25 \text{ s}^{-1}$  et  $10^\circ\text{C}$ .

Nous avons vu que le caractère moelleux est opposé à la sensation de refroidissement (Tableau VI-3), ainsi les glaces HD et XT ont été notées moyennement graveleuses. Le reste des échantillons étaient moelleux.

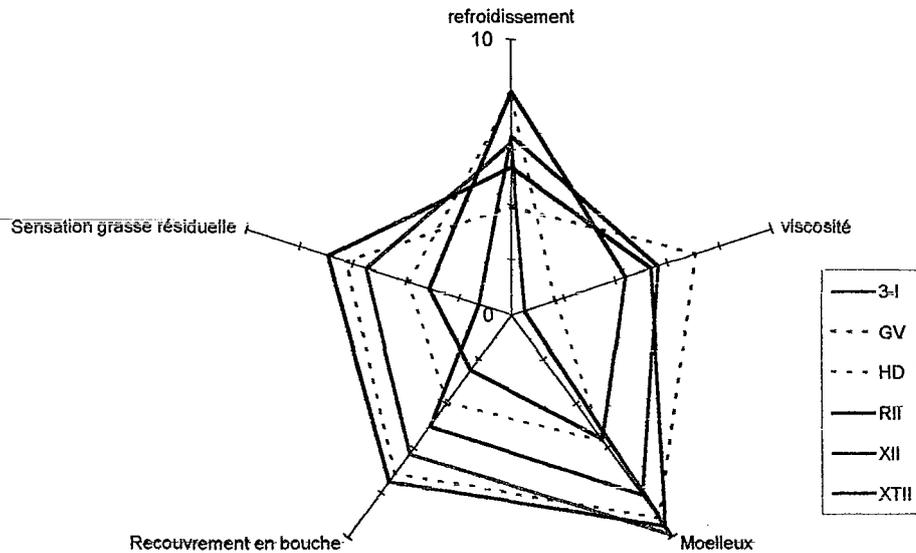


Figure VI-18. Profil de la texture.

### 3.2.3. Les relations texture-structure

Si la texture de la crème glacée est la manifestation sensorielle de la crème glacée, il devrait être possible de trouver des relations plausibles entre des caractérisations instrumentales de la structure et les notes d'appréciation des juges.

Nous avons montré précédemment que le comportement de fonte de la crème glacée était une des conséquences directes de la déstabilisation de l'émulsion de matière grasse. Nous avons obtenu également des relations entre celle-ci et des descripteurs de texture. Nous présentons dans Tableau VI-5 les corrélations trouvées, considérant les échantillons X, XT, XTM3 et REF, entre le degré de déstabilisation et les notes attribuées aux caractères apparence rugueuse, texture moelleuse, sensation grasse résiduelle et arrière goût. Ces attributs sont donc fortement liés à l'état de l'émulsion de la crème glacée.

Tableau VI-5. Corrélation entre des attributs sensoriels et le degré de déstabilisation

Attribut	coefficient de corrélation
Apparence rugueuse	- 0,852
Moelleux	+ 0,727
Sensation grasse résiduelle	+ 0,958
Arrière goût	- 0,857

Une faible déstabilisation peut être à l'origine de défauts du produit tels qu'une apparence "brillante" ou "mouillée" (*glossy* en anglais), une texture peu moelleuse, et l'apparition d'arrière goûts indésirables, voire désagréables. Deux juges, par exemple, ont insisté sur le fait que l'échantillon X n'était "vraiment pas bon". Les échantillons de glace XTM3 et REF ont bénéficié quant à eux du taux de préférence le plus élevé de tous, supérieur à 50%, c'est-à-dire qu'une fois sur deux ils étaient préférés, lorsqu'il étaient présentés aux juges avec trois autres échantillons différents. De l'analyse sensorielle nous retiendrons également que la crème glacée Haagen Dazs a reçu de mauvaises notes, en particulier à cause de sa texture jugée plutôt graveleuse, et contrairement à nos échantillons XTM3 et REF, elle a parfois été la "moins préférée".

#### 4. CONCLUSIONS

Le mix est une émulsion relativement stable, à condition qu'il contienne des émulsifiants ajoutés, en effet, leur absence peut conduire à une recalescence des globules gras après homogénéisation. Un passage dans l'homogénéisateur à 20 MPa est suffisant pour réduire la taille des globules gras à des valeurs recherchées, voisines de 1  $\mu\text{m}$ . Néanmoins, un deuxième passage à faible pression est conseillé pour éviter les légers et éventuels phénomènes de recalescence des globules gras.

Pendant la congélation du mix dans le congélateur batch utilisé pour fabriquer des crèmes glacées, a lieu la déstabilisation de l'émulsion du mix, appelée également coalescence partielle. Celle-ci a été évaluée par la technique de granulométrie laser. Un degré de déstabilisation en pourcentage a été défini pour quantifier l'ampleur de la déstabilisation des globules gras. Le degré de déstabilisation est fortement affecté par le type et la concentration d'émulsifiants présents dans les formulations des crèmes glacées. La combinaison 0,1% de MG et 0,1% de Tween 80 donne un degré de déstabilisation maximal, le MG seul donne une déstabilisation modérée, tandis que les crèmes glacées sans émulsifiant ou avec 0,2% de Tween 80 ne présentent pas de déstabilisation.

Nous avons montré que ce degré de déstabilisation est lié au comportement de fonte des crèmes glacées: une faible déstabilisation conduit à une fonte rapide du produit, alors qu'une déstabilisation élevée donne une crème glacée stable puisqu'elle retient sa structure tridimensionnelle, formée par l'association bulles d'air / globules gras partiellement coalescés.

La qualité sensorielle de la crème glacée est foncièrement complexe et difficile d'évaluation. La richesse des sensations qu'elle procure est remarquable et certains attributs peuvent être perçus de façon associée ou opposée, notamment la sensation de refroidissement, qui est opposée à des attributs de la texture associés à la matière grasse, tels que la texture moelleuse

ou le recouvrement en bouche. L'appréciation sensorielle de la crème glacée est également liée à la coalescence partielle de la matière grasse. Les effets des émulsifiants sont donc notoires, des crèmes glacées avec 0,1% de MG et 0,1% de Tween 80 ont donné une bonne texture, alors que la crème glacée X sans émulsifiant donnait une texture médiocre. Nous avons trouvé également que l'excès de Tween 80 a des conséquences catastrophiques sur la qualité du produit puisque la crème glacée XT avec 0,2% de Tween 80 avait des graves défauts du goût et de la texture.

---

## CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

## CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Nous avons parcouru dans ce travail les étapes du procédé de fabrication de la crème glacée, en particulier le foisonnement et la congélation, et nous les avons présentées sous un angle original, d'un point de vue rhéologique. Nous avons étudié ces deux étapes de façon séparée dans un rhéo-réacteur, ce qui nous a permis d'analyser en détail l'évolution des propriétés rhéologiques du mix quand il est aéré puis congelé. Nous avons ensuite montré comment des conditions de procédé et des formulations spécifiques du mix conduisent à des qualités du produit différentes.

Les formulations étudiées variaient en nature et quantité d'additifs ajoutés, qui étaient de deux sortes: stabilisants (gomme guar et gomme xanthane) et émulsifiants (monoglycérides et Tween 80). Nous avons montré que les premiers affectent principalement les propriétés rhéologiques initiales des mix ainsi que des solutions modèle (que nous avons également étudiées). Par conséquent, les stabilisants affectent le comportement du mix pendant les procédés de foisonnement et de congélation, et déterminent les propriétés structurales des mix aérés et de la crème glacée, qui ont été analysées par des tests dynamiques à faible amplitude de déformation.

Les émulsifiants quant à eux, participent activement à la structure des entités dispersées dans le produit, principalement des globules gras, et peuvent influencer les interactions entre ceux-ci et les protéines ou les bulles d'air. Il en résulte des réseaux structurels spécifiques qui seront reflétés dans des propriétés du produit fini comme le comportement pendant la fonte de la crème glacée ou la texture appréciée par le consommateur.

Plus spécifiquement, nous avons vu que les propriétés rhéologiques des matières premières que nous avons utilisées dans ce travail sont fortement dominées par la nature et la concentration du stabilisant, même si dans les formulations étudiées celui-ci ne dépassait pas 0,5% en masse. La rhéologie des mix peut également être modifiée selon la pression d'homogénéisation et selon la nature et la quantité des émulsifiants et des stabilisants présents. Le xanthane s'est montré en effet sensible au traitement mécanique qu'est l'homogénéisation. Le Tween 80 peut modifier indirectement la rhéologie des mix car ils sont impliqués dans les interactions aux interfaces entre les globules gras et les protéines du lait.

Nous avons pu illustrer les différences marquées entre les caractéristiques rhéologiques conférées par la gomme xanthane, donnant plus de viscosité, une rhéofluidification plus marquée et une plus forte viscoélasticité que la gomme guar. Ces différences se sont reflétées sur le comportement au cours de la transformation des mix et des solutions modèle (notamment les capacités de foisonnement) et sur les propriétés rhéologiques finales du produit.

Lors de l'étude du procédé de foisonnement, nous avons observé que la viscosité des mousses "mouillées" (avec une fraction volumique  $\phi$  inférieure à 0,6) peut être évaluée, selon son taux de foisonnement, par les équations d'Einstein (éq. IV-5) pour des sphères rigides et par ledit "foam limit case" (éq. IV-6).

Cela a impliqué la mise au point de montages et des protocoles expérimentaux spécifiques (le rhéo-réacteur et la cuve transparente pour le visionnement du foisonnement), qui nous ont permis de caractériser et de quantifier les capacités de foisonnement des produits.

Nous avons également mis en avant le couplage important qui existe entre les conditions de procédé et la formulation, lorsque nous avons analysé leurs effets sur les propriétés rhéologiques des mousses. Nous avons alors dégagé un certain nombre de facteurs pouvant indiquer les qualités rhéologiques qui résultent du foisonnement, telles que les propriétés rhéologiques initiales des produits, les capacités de foisonnement, et la vitesse d'agitation. Ainsi, nous avons suggéré une relation entre de tels paramètres et le module élastique des mix foisonnés, qui est caractéristique de sa structure et de sa stabilité.

La structure des mousses et leur stabilité a été caractérisée rhéologiquement par des analyses dynamiques à faible amplitude de déformation effectuées dans le rhéo-réacteur. En particulier, nous avons montré qu'une élasticité marquée traduisait une mauvaise qualité des mousses, et nous avons caractérisé l'instabilité par l'augmentation dans le temps du module élastique  $G'$ . Aussi, nous avons conclu que la gomme xanthane donne de meilleurs résultats que la gomme guar, spécialement en termes de stabilité dans le temps des mousses.

L'étude de la congélation en rhéo-réacteur des mix a montré le développement rhéologique et structurel de la crème glacée, qui est finalement et principalement structurée par les cristaux de glace. En effet, leur apparition augmente de façon très importante la viscoélasticité du produit. A ce développement structurel durant les premiers instants de la congélation, peuvent contribuer les stabilisants mais seulement de façon modérée. Nous avons donc été capables de "fabriquer" de la crème glacée "molle" dans le rhéo-réacteur à partir de mix, et de suivre l'évolution de ses propriétés rhéologiques jusqu'à l'obtention d'un produit "fini".

Le rhéo-réacteur s'est avéré un outil performant et de fort potentiel pour l'étude rhéologique des milieux évolutifs et rhéologiquement complexes. Doté d'accessoires spécifiques pour le foisonnement et la congélation, notre rhéo-réacteur a prouvé son intérêt puisque nous avons obtenu, au cœur de ces procédés de transformation, des informations nouvelles et intéressantes sur les propriétés des produits foisonnés et congelés. De même, les produits initial et final peuvent y être caractérisés. Le rhéo-réacteur peut donc être adapté pour l'étude d'autres milieux complexes dans l'objet d'obtenir des informations rhéologiques en cours de procédé, à petite échelle, qui sont difficiles à extraire dans des conditions de procédé "réels", tout en

s'affranchissant de la prise d'échantillons. Les différents travaux réalisés et en cours au GEMICO avec le rhéo-réacteur témoignent de son utilité et sa performance.

Nous avons complété notre travail par l'étude de la structure de l'émulsion des globules gras et leur participation, contrôlée par les émulsifiants, à la structure, à la texture et aux propriétés finales de la crème glacée. Le foisonnement crée la structure aérée de la crème glacée et la congélation non seulement forme le réseau de cristaux de glace mais aussi engage les globules gras dans la formation d'un réseau structurel secondaire, qui donne au produit des propriétés désirables, notamment une texture moelleuse. Ce réseau est caractérisé par le phénomène de coalescence partielle des globules, que nous avons mis en évidence par l'analyse des distributions de leur tailles avec un diffractomètre laser, et le calcul d'un degré de déstabilisation de la matière grasse. Les qualités du produit fini qui sont directement liées à cette déstabilisation, telles que le comportement des crèmes glacées lorsqu'elles fondent et leurs propriétés sensorielles ont également été analysées. Nous avons également analysé les effets des émulsifiants sur ces propriétés.

Nous avons montré que quand les monoglycérides et le Tween 80 sont présents dans la formulation du mix à 0,1% chacun, le degré de déstabilisation dans la crème glacée est maximal, la structure aérée est maintenue pendant la fonte, et la texture appréciée par le consommateur est sensiblement meilleure. Par contre, l'absence d'émulsifiant dans le mix a des effets très négatifs comme une mauvaise capacité de foisonnement du mix, la coalescence prémature des globules gras, l'absence de déstabilisation des globules dans la crème glacée, une fonte rapide de celle-ci, ainsi qu'une mauvaise texture.

De nombreuses recherches futures peuvent être envisagées pour compléter nos résultats. Les conditions de procédé étudiées peuvent être élargies, en termes de vitesses d'agitation pendant le foisonnement ou des températures de congélation. Des améliorations du rhéo-réacteur, notamment visant à réduire les erreurs expérimentales lors des expériences de foisonnement pourraient être prévues. Un point délicat dans notre travail fut la détermination directe du taux de foisonnement des mousses, ce qui n'est pas facile. Dans cette optique, nous avons tenté, sans succès immédiat, l'emploi d'une technique de mesure de conductivité. Celle-ci étant inversement proportionnelle au taux de foisonnement des mousses, il serait intéressant d'obtenir des mesures précises de la conductivité des mousses ainsi que d'établir des relations avec la quantité d'air qu'elles contiennent.

Plus spécialement, il aurait été très intéressant de déterminer les tailles des bulles et des cristaux de glace ainsi que d'observer la structure par d'autres techniques, hélas coûteuses et dont nous ne disposons pas, telles que la cryo-microscopie, ou des systèmes adaptés comme le Linkam ®. Un modèle spécifique de ce fabricant serait sans doute d'une grande utilité. Celui-ci consisterait d'une cellule de cisaillement associée à un système de refroidissement et de microscopie, permettant d'obtenir une observation directe de la structure du produit

(notamment les tailles des bulles d'air et des cristaux de glace) en même temps que l'on mesure des propriétés rhéologiques et la température, entre autres. Nous savons que la texture est la manifestation directe de la structure. Et sur la texture repose une grande partie de la qualité des crèmes glacées, et donc l'acceptation du consommateur. Nous pensons que la maîtrise de la structure est la clé qui permettrait de résoudre l'énigme qu'est ce carré formulation / procédé / structure / texture, qui reste toujours un défi de taille pour la recherche.

Finalement, des essais d'autres formulations de crème glacée sont facilement imaginables et réservent d'innombrables possibilités. Aujourd'hui des milliers d'ingrédients sont disponibles et utilisés dans les crèmes glacées, que ce soient des stabilisants, des émulsifiants, des remplaçants de matière grasse ou des solides de lait, des édulcorants, etc. et chacun a évidemment des propriétés technologiques, chimiques, rhéologiques, de surface etc. spécifiques, et leur utilisation et valorisation est tout à fait envisageable.

Les crèmes glacées offrent du plaisir, certes, mais aussi un domaine extrêmement vaste de recherches, vous l'imaginez bien, et même si chacun de nous a déjà eu l'occasion de goûter à une glace qui semble parfaite, nous sommes encore beaucoup à penser que l'on peut toujours faire mieux.

---

## ANNEXES

## ANNEXE A

### FORMULATION DU MIX MIKO (Carte d'Or)

crème glacée vanille:

Lait écrémé réhydraté, sucre, matière grasse du lait, sirop de glucose, lactose et protéines de lait, arôme, émulsifiant (E471), stabilisants: farines de graines de caroube et de guar, carraghénanes. Gousses de vanille épuisées broyées, colorants (extraits de rocou-curcumine), extrait de vanille.

1 L = 550 g.

	<b>pour 100 g</b>
Energie	209 Kcal
Protéines	3,5 g
Glucides	26,3 g
Lipides	9,9 g

### FORMULATION DU MIX THIRIET

Lait écrémé, sucre, beurre concentré, crème fraîche, lactose et protéines de lait, sirop de glucose, E471, farine de graines de caroube (gomme), gomme guar, alginate de sodium, carraghénanes, arôme.

### FORMULATION DE LA CREME GLACEE VANILLE GERVAIS (NESTLE)

Lait écrémé, eau, matière grasse du lait, sirop de sucre inverti, lactose et protéines de lait, sucre liquide, sirop de glucose. Emulsifiant: E471.

Gélifiants: farines de graines de caroube et de guar, alginate de sodium, carraghénanes.

Gousses de vanille épuisées broyées (0,2%). Extrait de vanille. Arôme. Colorants: E102 (Tartrazine = jaune #5), E110 (sunset yellow = orange yellow = jaune #6).

1 L = 536 g.

### FORMULATION DE LA CREME GLACEE VANILLE HAAGEN DAZS

Crème fraîche, lait écrémé, sucre, jaune d'œuf, arôme naturel de vanille.

500 mL = 430 g.

## INGREDIENTS DES MIX ET DES SOLUTIONS MODELE

Symbole	Ingrédient	Fabricant
G	Gomme guar (stabilisant, poudre)	Sigma-Aldrich, 38297 St Quentin Fallavier, France
X	Gomme xanthane (stabilisant, poudre)	Kelco, EUA
S	Sucre cristallisé raffiné	Erstein, 67150 Erstein, France.
B	Blanc d'œuf de poule en poudre	Sigma-Aldrich, Steinheim, Allemagne
C	Caséine de lait bovin, purifiée	Sigma Chemical, St Louis MO, EUA
L	Lait écrémé en poudre <sup>(1)</sup>	Régilait, 7118 St-Martin-Belle-Roche, France
T	Tween 80 ® (émulsifiant, liquide)	Prolabo, 94120 Fontenay S/Bois, France
M	Monoglycérides d'acides gras, E471 (émulsifiant, poudre)	Danisco, Grindsted, Danemark
Crème	Crème laitière liquide <sup>(2)</sup>	Casino, 42008 Saint-Etienne, France
Eau	Eau déionisée	obtenue sur place avec un appareil Millipore ®

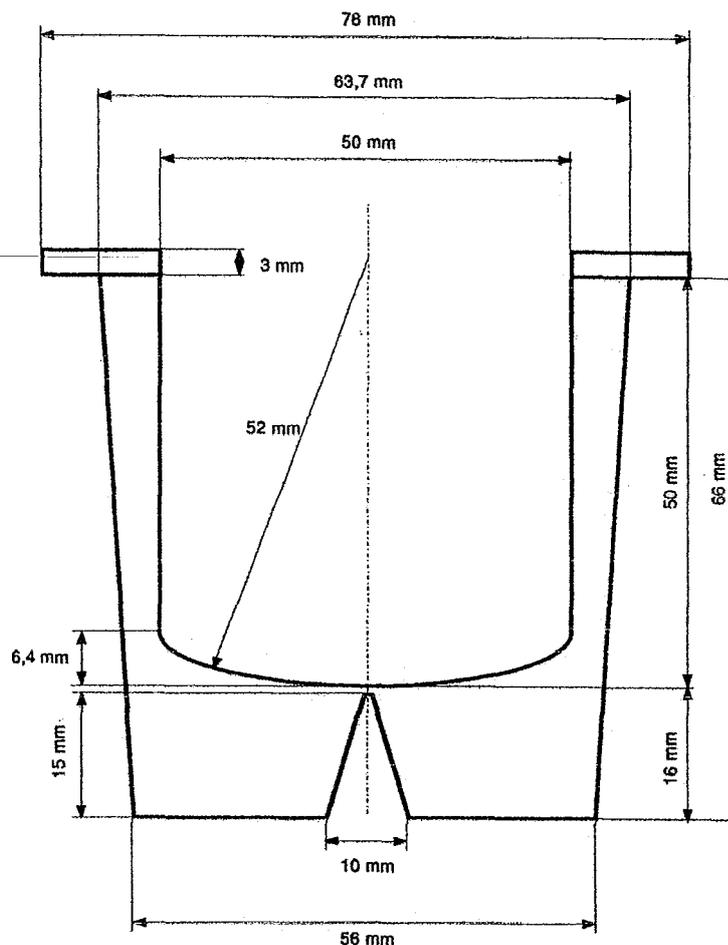
(1) Crème laitière liquide: 35% Matière grasse, 5,5% Solides de lait (SL).

(2) Lait écrémé en poudre: 95,2% Solides de lait (dont 37,2% de protéines), 0,8% Matière grasse

Quantités constantes pour 100 g de mix fabriqué au laboratoire: 9,59 g de lait en poudre, 34,06 g de crème et 15 g de sucre.

## ANNEXE B

## CUVE DU RHEO-REACTEUR



## DIMENSIONS DES MOBILES D'AGITATION

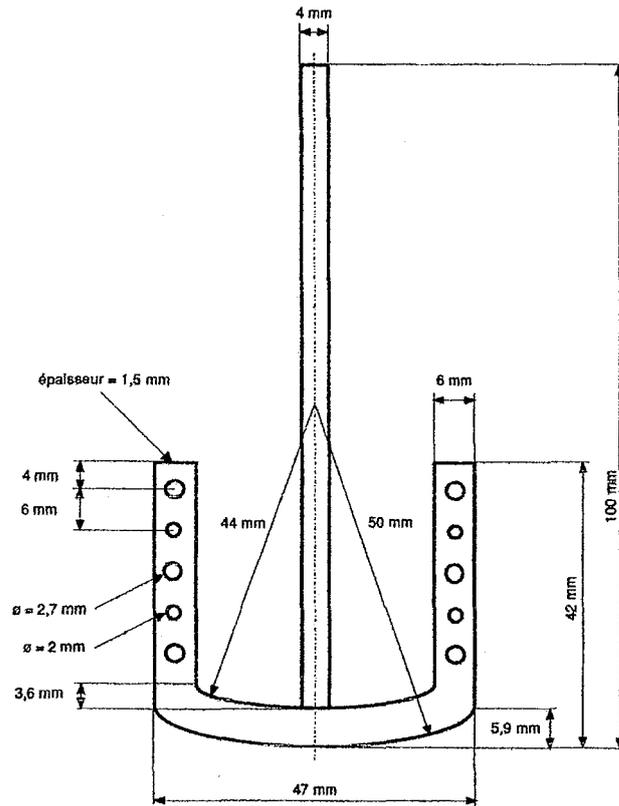
	ANCRE (A)	GRAND RUBAN (GR)	PETIT RUBAN (PR)
Hauteur (L) en mm	42	42	30
Diamètre (D) en mm	47	43	27
$K_{\tau}$ (Pa/g.cm)	0,7480	0,9877	2,5837
$K_{\dot{\gamma}}$ (Pa/g.cm)	5,4846	3,3256	1,9833

## DIMENSIONS DE LA GEOMETRIE DOUBLE COUETTE

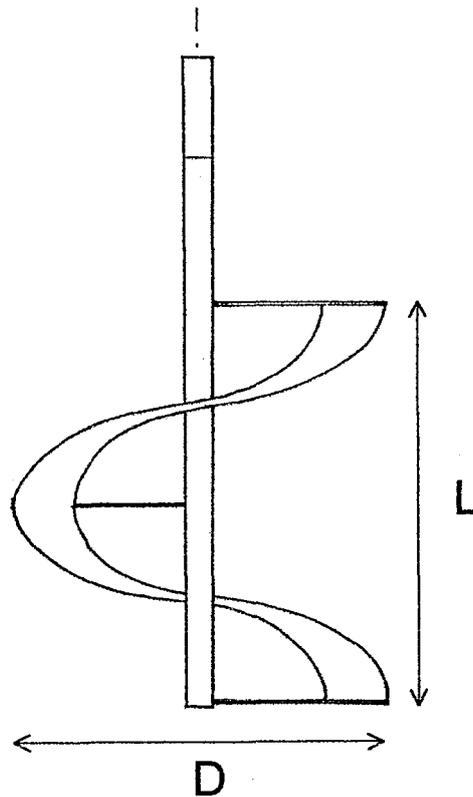
	Diamètre (mm)
Cuve intérieure	28
Cylindre intérieur	29,5
Cylindre extérieur	32
Cuve extérieure	34
Hauteur du cylindre	32 <sup>(*)</sup>

(\*) Hauteur

## ANCRE



## RUBAN HELICOÏDAL





## TAILLES MOYENNES DES GLOBULES GRAS DANS LES MIX

d(3,2): diamètre moyen de Sauter.

d(4,3): diamètre moyen basé en volume.

d(0,1): diamètre en dessous duquel se situent 10% en volume des particules.

Mix	d(3,2) [ $\mu\text{m}$ ]	d(4,3) [ $\mu\text{m}$ ]	d(0,1) [ $\mu\text{m}$ ]
REF A nh	3.321	5.387	1.969
REF A 1p	0.743	2.734	0.288
<b>REF A 2p</b>	<b>0.638</b>	<b>1.236</b>	<b>0.314</b>
REF B nh	2.467	2.957	1.540
REF B 1p	0.591	2.173	0.256
<b>REF B 2p</b>	<b>0.469</b>	<b>0.994</b>	<b>0.234</b>
REF C nh	3.460	4.293	2.119
REF C 1p	1.465	6.690	0.366
<b>REF C 2p</b>	<b>0.614</b>	<b>2.188</b>	<b>0.268</b>
XM nh	2.374	2.852	1.479
XM 1p	0.615	1.706	0.268
<b>XM 2p</b>	<b>0.487</b>	<b>0.913</b>	<b>0.249</b>
XT nh	4.858	7.344	2.602
XT 1p	0.833	11.414	0.277
<b>XT 2p</b>	<b>0.518</b>	<b>1.999</b>	<b>0.244</b>
X (1) nh	4.258	8.523	2.186
X (1) 1p	3.610	4.332	2.260
X (1) 2p	6.009	11.119	3.028
X (2) nh	3.230	4.210	1.929
X (2) 1p	13.730	30.050	6.081
<b>X (2) 2p</b>	<b>12.519</b>	<b>26.286</b>	<b>5.611</b>
XTM3 nh	3.383	3.966	2.181
XTM3 1p	0.759	3.265	0.289
<b>XTM3</b>	<b>0.681</b>	<b>2.590</b>	<b>0.282</b>
GTM (1) nh	2.535	3.029	1.585
GTM (1) 1p	0.571	1.855	0.263
<b>GTM (1) 2p</b>	<b>0.448</b>	<b>0.783</b>	<b>0.239</b>
GTM (2) nh	3.922	5.291	2.239
GTM (2) 1p	0.471	0.835	0.250
<b>GTM (2) 2p</b>	<b>0.433</b>	<b>0.565</b>	<b>0.251</b>

## ANNEXE D

## FEUILLE DE REPOSE POUR L'ANALYSE SENSORIELLE DES CREMES GLACEES

Nom: \_\_\_\_\_

Lisez attentivement les instructions. Effectuez les évaluations dans l'ordre demandé, prenez votre temps pour apprécier les attributs énumérés, vous disposez de 15 min. pour noter 4 échantillons.

Prenez à chaque fois une cuillerée, soyez sûr d'avoir pris une quantité suffisante et consistante de glace. Rincez vous la bouche à l'eau avant d'évaluer chaque attribut.

Notez sur l'échelle l'intensité de chaque attribut en marquant un trait vertical. Ecrivez au dessus du trait le code de l'échantillon.

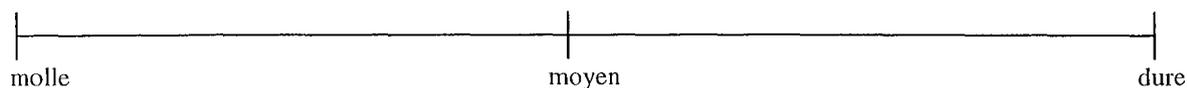
Restez concentré et ne vous laissez pas distraire!

---

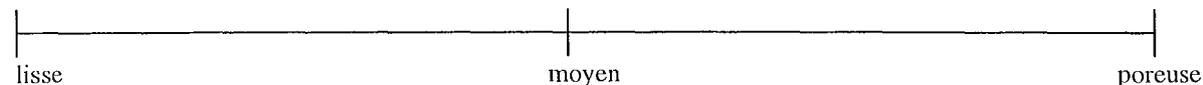
### 1. APPARENCE

Examinez l'échantillon, la surface, la texture, et son uniformité.

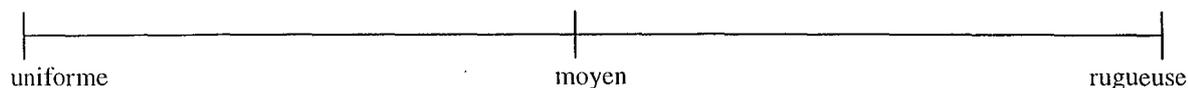
Apparence dure: bien congelé, ne fond pas facilement



Apparence poreuse: surface non uniforme, orifices visibles



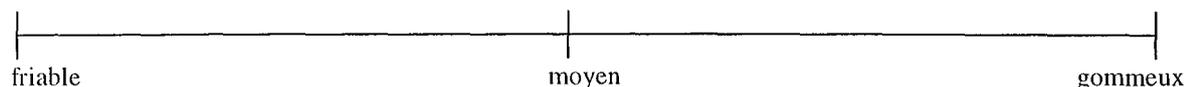
Apparence rugueuse ou rêche: cristaux de glace ou autres particules visibles




---

### 2. CORPS

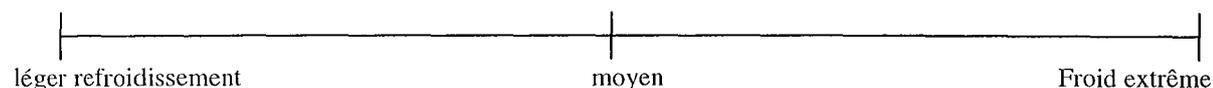
Enfoncez doucement la cuillère dans l'échantillon, sentez le corps de la glace, retirez une cuillerée, ne goûtez pas, jugez le corps du produit. Le corps est friable s'il est cassant quand la cuillère est introduite, s'il donne une sensation de neige avec une apparence sèche. Le corps est collant, gommeux s'il laisse une boucle derrière la cuillère et s'il semble fondre lentement.

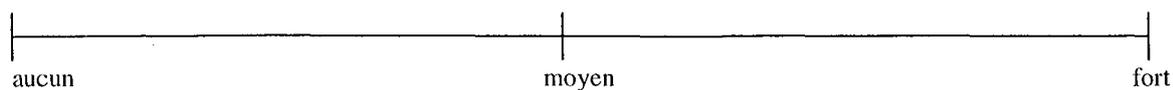
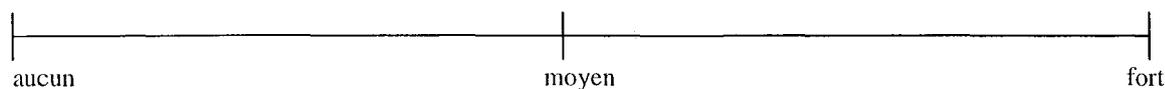
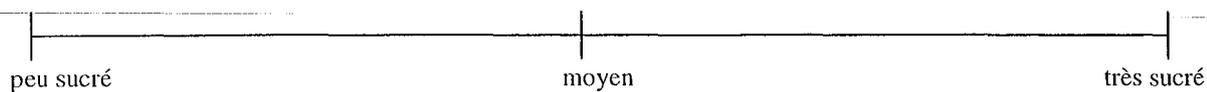



---

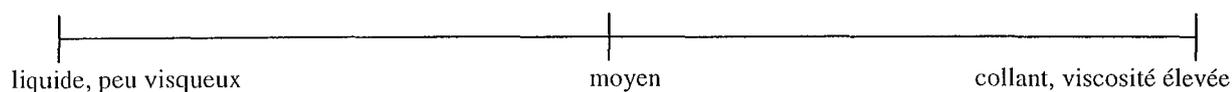
### 3. INTENSITE DE FROID

Placez une portion d'échantillon dans la bouche et goûtez. Jugez l'intensité de la sensation de froid, c'est à dire l'effet de refroidissement qui précède la fonte de la glace. Un froid extrême correspond à un refroidissement très marqué. Un froid faible correspond à un refroidissement léger, peu notable. Évaluez également l'arôme.

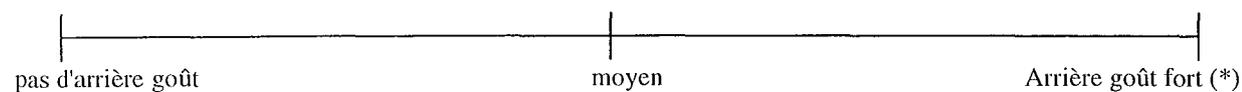
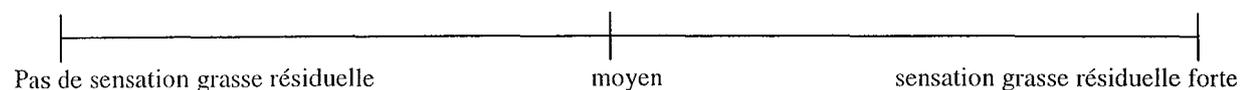
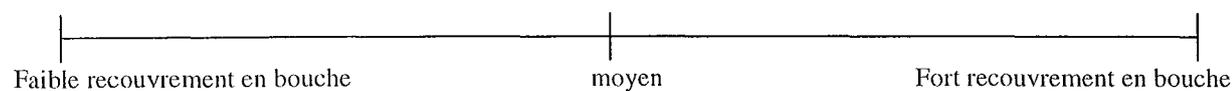
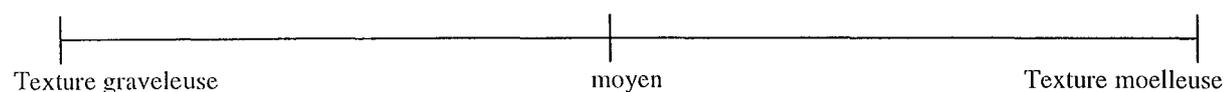


goût de lait/crème:goût de vanille:goût sucré:**4. VISCOSITE**

Placez une cuillerée de glace dans la bouche. Tournez-la lentement entre la langue et le palais. Pendant la fonte et immédiatement après la liquéfaction de la glace, évaluez la facilité de mouvement dans la bouche. Une viscosité est notée élevée quand l'échantillon ne se déplace pas facilement dans la bouche, et s'il est perçu collant sur le palais, épais et présentant résistance à l'écoulement. Une faible viscosité revient à peu de résistance au mouvement, le produit fond facilement et donne une sensation très liquide immédiatement après la fonte.

**5. TEXTURE**

Étalez l'échantillon sur le palais avec la langue et jugez la texture. Une mauvaise texture est graineuse, granuleuse, non uniforme, grossière et les cristaux de glace sont perceptibles. La texture est moelleuse si elle a un étalement doux et uniforme, et si elle ne présente pas d'aspérités. Notez également le recouvrement en bouche qui équivaut à la quantité de film persistant dans la bouche après déglutition, et si vous apercevez une sensation résiduelle, un arrière goût ou une sensation grasse.



(\*)soulignez le type: café, chocolat, amer, fruit, chimique, autre(s) \_\_\_\_\_

Merci d'avoir participé

## RESULTATS DE L'EVALUATION SENSORIELLE

Pour chaque attribut évalué, les notes (transformées à une échelle sur 10) sont données pour chaque échantillon et ordonnées par ordre croissant. Les échantillons dans un même rectangle ne sont pas significativement différents entre eux ( $\alpha=0,1$ ).

## Apparence dure

<b>1.67</b>	<b>2.50</b>	<b>4.38</b>	<b>5.00</b>	<b>5.42</b>	<b>6.67</b>
HD	GV	XT			
		XT	X	XTM3	
				XTM3	REF

## Apparence poreuse

<b>2.50</b>	<b>2.60</b>	<b>3.13</b>	<b>4.38</b>	<b>4.58</b>	<b>7.50</b>
HD	REF	X	XT		
	REF	X	XT	XTM3	
					GV

## Apparence rugueuse

<b>1.00</b>	<b>1.79</b>	<b>3.75</b>	<b>5.00</b>	<b>5.63</b>	<b>6.07</b>
XTM3	REF				
	REF	GV	X		
		GV	X	XT	HD

## Corps gommeux

<b>4.38</b>	<b>5.36</b>	<b>5.50</b>	<b>5.63</b>	<b>7.50</b>	<b>8.57</b>
XT	REF	XTM3	X		
		XTM3	X	GV	
				GV	HD

## Intensité de froid

<b>3.93</b>	<b>5.36</b>	<b>6.25</b>	<b>6.50</b>	<b>7.92</b>	<b>8.13</b>
GV	REF				
	REF	XTM3	X	HD	
		XTM3	X	HD	XT

## Goût lait/crème

<b>2.50</b>	<b>4.38</b>	<b>5.00</b>	<b>6.88</b>	<b>8.00</b>	<b>8.75</b>
GV	XT	HD			
	XT	HD	X		
			X	XTM3	REF

## Goût sucré

<b>3.75</b>	<b>4.38</b>	<b>5.63</b>	<b>6.25</b>	<b>6.50</b>	<b>6.43</b>
GV	XT	X			
	XT	X	XTM3	REF	HD

## Goût vanille

<b>2.50</b>	<b>4.38</b>	<b>4.55</b>	<b>6.25</b>	<b>8.21</b>	<b>7.92</b>
XTM3	X	XT			
	X	XT	REF		
				GV	HD

## Viscosité

<b>0.50</b>	<b>1.67</b>	<b>4.38</b>	<b>5.36</b>	<b>5.63</b>	<b>7.08</b>
XTM3	HD				
	HD	XT			
		XT	REF	X	GV

## Moelleux

<b>5.63</b>	<b>5.71</b>	<b>8.13</b>	<b>9.17</b>	<b>9.53</b>	<b>9.90</b>
XT	HD				
	HD	X1			
		X1	GV	REF	
			GV	REF	XTM3

## Recouvrement en bouche

<b>2.50</b>	<b>3.93</b>	<b>5.00</b>	<b>6.25</b>	<b>7.50</b>	<b>7.14</b>
XT	HD	X			
		X	XTM3	REF	GV

## Résiduel gras

<b>1.25</b>	<b>3.13</b>	<b>3.93</b>	<b>5.50</b>	<b>6.25</b>	<b>6.94</b>
X	XT	HD			
	XT	HD	XTM3	GV	
			XTM3	GV	REF

## Arrière goût

<b>2.08</b>	<b>2.17</b>	<b>2.50</b>	<b>3.75</b>	<b>4.38</b>	<b>6.25</b>
REF	HD	XTM3	GV		
		XTM3	GV	X	
				X	XT

## ANNEXE E

DONNEES RHEOLOGIQUES DES SOLUTIONS MODELE<sup>(1)</sup>

Solution	Géométrie <sup>(2)</sup>	k (Pa.s <sup>n</sup> )	n	G' (10) [Pa] <sup>(3)</sup>	G'' (10) [Pa] <sup>(4)</sup>
G0	DC	0.440	0.59	1.05	1.36
GB1	DC	0.410	0.59	0.92	1.43
GB2	DC	0.380	0.57	1.35	1.69
GB3	DC	0.440	0.56	0.90	1.25
GC	DC	0.420	0.57	0.74	1.18
GSB1	DC	0.042	0.78	0.06	0.17
GSB2	DC	1.342	0.50	2.88	2.86
GSB2	GR	1.004	0.60	4.18	2.79
X0	DC	1.380	0.26	3.82	1.92
XB1	DC	0.900	0.34	2.60	1.53
XB2	DC	1.450	0.30	4.63	2.38
XC	DC	1.850	0.20	4.08	1.75
XSB1	DC	2.500	0.27	7.64	3.50
XSB2	DC	0.240	0.51	0.69	0.63
XSB2	GR	0.337	0.53	1.21	0.16
XSB3	DC	2.351	0.38	2.95	1.62
XSB3	GR	1.541	0.33	5.98	2.34
XSL	DC	0.670	0.40	3.62	1.79
XSLTM	DC	0.380	0.47	1.37	1.21
SLTM	DC	0.005	0.90	0.02	0.02
SL	DC	0.008	0,99	0.02	0.06

<sup>(1)</sup> Mesures effectuées à 15°C.

<sup>(2)</sup> DC: double Couette; GR: grand ruban hélicoïdal.

<sup>(3)</sup> Module élastique à  $\omega = 10$  rad/s.

<sup>(4)</sup> Module visqueux à  $\omega = 10$  rad/s.

## FOISONNEMENT DES SOLUTIONS DANS LA CUVE TRANSPARENTE

Solution	N (tours/min)	t (fois) [s]	t (dest) [s]	v (dest) x 1000 [1/s]
GB1	400	390	29	35.07
GB1	600	390	52	19.41
GB2	400	390	29	35.10
GB2	600	510	108	9.20
GB3	400	600	23	42.74
GB3	600	600	315	3.17
GSB1	400	570	13	77.52
GSB1	500	375	16	64.10
GSB1	600	510	26	39.06
GSB1	800	420	65	15.36
GSB2	400	390	137	7.28
GSB2	500	360	270	3.70
GSB2	600	390	510	1.96
XB1	400	480	600	1.67
XB1	600	660	20406	0.049
XB2	400	600	315	3.17
XB2	600	780	4954	0.20
XC	400	480	720	1.39
XC	600	540	2460	0.41
XSB1	400	630	2370	0.42
XSB1	600	1020	71680	0.01
XSB2	400	900	17	59.88
XSB2	500	370	70	14.20
XSB2	600	510	90	11.11
XSB2	600	600	110	9.12
XSB2	800	480	390	2.56
XSB3	300	360	26	39.06
XSB3	400	400	380	2.63
XSB3	500	360	998	1.00
XSB3	600	450	3450	0.29
XSL	400	720	1067	0.94
XSL	400	410	n. d.	n. d.
XSL	500	365	n. d.	n. d.
XSL	600	330	n. d.	n. d.
XSL	600	630	2370	0.42
XSLTM	400	580	n. d.	n. d.
XSLTM	500	390	71	14.04
XSLTM	600	370	n. d.	n. d.
SLTM	400	600	300	3.33
SLTM	600	720	780	1.28

n. d.: non déterminé

## FOISSONNEMENT DU MIX MK EN RHEO-REACTEUR

#exp	N (tours/min)	mobile	$\dot{\gamma}_{eff}$ (1/s)	$\eta_i$ (Pa.s)	t fois (s)	$\eta_{sp}$ (fin)	t (1) (s)	$\eta_{sp}$ (t=300)
a	500	A	287.2	0.085	467	1.432	292	1.026
b	500	A	287.2	0.108	451	1.252	380	0.770
c	500	A	287.2	0.105	442	0.857	508	0.585
d	500	A	287.2	0.113	496	0.550	1288	0.407
e	500	A	287.2	0.122	499	0.404	885	0.183
f	500	A	287.2	0.103	488	1.278	337	0.909
3	500	A	287.2	0.109	245	0.435	458	0.589
7	500	A	287.2	0.111	383	0.626	700	0.399
8	500	A	287.2	0.116	427	0.566	599	0.341
10	500	A	287.2	0.117	600	0.467	930	0.205
11	500	A	287.2	0.098	601	0.367	2373	0.236
21	500	A	287.2	0.080	400	0.962	410	0.644
22	500	A	287.2	0.072	378	1.778	253	1.266
23	500	A	287.2	0.109	400	0.773	462	0.462
24	600	A	344.6	0.084	336	1.103	309	0.960
25	600	A	344.6	0.085	380	0.608	728	0.506
27	600	A	344.6	0.077	330	1.202	266	1.112
30	600	A	344.6	0.083	242	0.975	248	1.225
34	600	A	344.6	0.085	330	0.871	414	0.822
35	600	A	344.6	0.082	310	1.177	242	1.160
41	600	A	344.6	0.080	277	0.924	309	0.979
43	600	A	344.6	0.073	324	0.962	343	0.912
50	600	A	344.6	0.064	200	1.570	121	2.395
51	600	A	344.6	0.072	162	1.247	137	2.484
52	700	A	402	0.072	175	0.881	195	1.613
53	700	A	402	0.067	350	1.136	242	1.082
55	700	A	402	0.081	298	0.822	491	0.822
56	700	A	402	0.066	323	1.056	140	1.055
57	700	A	402	0.067	300	1.077	130	1.077
58	700	A	402	0.063	307	1.178	125	1.176
59	700	A	402	0.069	305	1.208	161	1.204
60	700	A	402	0.071	307	0.928	398	0.923

## MIX MK (suite)

#exp	G' (10) mix	G'' (10) mix	G' (10) mousse	G'' (10) mousse	G' (t=0) mousse	G'' (t=0) mousse	G' (t=300) mousse	G'' (t=300) mousse	% fois
a	0.42	0.55	4.27	6.05	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	181.4
b	0.42	0.55	3.85	6.55	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	164.3
c	0.42	0.55	2.99	6.01	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	148.0
d	0.42	0.55	2.87	4.60	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	97.3
e	0.42	0.55	2.75	4.60	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	122.7
f	0.42	0.55	5.38	7.93	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	146.7
3	0.42	0.55	2.63	4.41	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	149.3
7	0.42	0.55	2.50	3.80	n. d.	n. d.	2.53	3.18	158.7
8	0.42	0.55	5.43	6.68	4.53	6.62	5.01	4.52	166.7
10	0.42	0.55	5.01	6.48	4.14	5.98	5.41	5.17	149.3
11	0.42	0.55	1.72	3.59	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	114.7
21	0.42	0.55	5.13	6.24	4.17	6.34	5.81	4.82	178.6
22	0.42	0.55	8.73	10.70	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	178.6
23	0.42	0.55	n. d.	n. a.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	178.6
24	0.42	0.55	3.13	5.86	2.93	5.82	2.21	3.37	147.1
25	0.42	0.55	1.80	3.80	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	138.5
27	0.42	0.55	3.48	5.97	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	144.6
30	0.42	0.55	2.75	5.16	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	166.7
34	0.42	0.55	2.29	4.86	1.99	4.65	1.54	2.74	165.0
35	0.42	0.55	3.77	6.33	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	161.7
41	0.42	0.55	1.94	4.22	2.22	4.87	2.48	2.53	176.7
43	0.42	0.55	2.04	4.73	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	160.0
50	0.42	0.55	3.95	6.42	3.27	6.17	3.07	2.93	216.4
51	0.42	0.55	3.61	6.47	3.42	6.73	2.85	2.84	218.2
52	0.42	0.55	2.15	4.82	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	183.6
53	0.42	0.55	2.14	4.79	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	154.5
55	0.42	0.55	2.16	4.78	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	145.5
56	0.42	0.55	n. d.	n. a.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	81.8
57	0.42	0.55	1.97	4.35	1.80	4.23	2.31	3.26	127.3
58	0.42	0.55	1.78	4.19	1.85	4.31	1.99	3.36	118.2
59	0.42	0.55	n. d.	n. a.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	118.2
60	0.42	0.55	1.56	3.76	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	127.3

## FOISSONNEMENT DU MIX TH1 EN RHEO-REACTEUR

#exp	N (tours/min)	mobile	$\dot{\gamma}_{eff}$ (1/s)	$\eta_i$ (Pa.s)	t fois (s)	$\eta_{sp}$ (fin)	t (1) (s)	$\eta_{sp}$ (t=300)
7	348	A	200	0.204	838	0.966	825	0.223
8	348	A	200	0.223	830	0.804	888	0.145
9	400	A	230	0.204	584	0.654	724	0.229
10	400	A	230	0.209	550	0.672	651	0.222
11	400	A	230	0.150	n. d.	0.138	n. d.	n. d.
12	400	A	230	0.160	n. d.	0.087	n. d.	n. d.
15	400	A	230	0.153	1654	1.288	1582	0.079
21	400	A	230	0.175	1400	0.929	1484	0.1
22	400	A	230	0.159	641	1.109	619	0.255
30	400	A	230	0.147	1288	1.373	1201	0.048
31	400	A	230	0.149	2057	1.266	1915	0.06
40	400	A	230	0.188	566	0.854	605	0.206
g1	400	A	230	0.152	1105	1.305	1049	0.096
m2-02	400	A	230	0.196	1285	0.775	1420	0.038
m2-03(*)	400	A	230	0.133	1100	1.638	907	0.152
m2-04	400	A	230	0.180	1187	0.940	1201	0.067
o-02	400	A	230	0.171	1552	1.044	1526	0.087
24	500	A	287	0.191	758	0.412	1264	0.075
25	500	A	287	0.194	596	0.436	923	0.107
32	500	A	287	0.158	1748	0.701	2063	0.059
esp06	500	A	287	0.168	491	0.663	561	0.212
286-1	500	A	287	0.161	605	0.735	680	0.243
286-2	500	A	287	0.165	538	0.685	635	0.26
296-1	500	A	287	0.188	662	0.488	839	0.138
0107-1	500	A	287	0.165	607	0.687	700	0.182
0107-2	500	A	287	0.150	524	0.632	647	0.188
0607-1	500	A	287	0.165	971	0.700	1119	0.083
0607-2	500	A	287	0.186	620	0.496	810	0.104
0607-3	500	A	287	0.157	676	0.613	843	0.154
esp 01	600	A	344	0.169	n. d.	0.374	483	0.663
esp 02	600	A	344	0.186	n. d.	0.248	509	0.626
m402	700	A	402	0.169	131	0.286	430	0.703

MIX TH1<sup>(1)</sup> (suite)

#exp	G' (10) mix	G'' (10) mix	G' (10) mousse	G'' (10) mousse	G' (t=0) mousse	G'' (t=0) mousse	% fois
7	4.83	3.97	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	94
8	4.83	3.97	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	94
9	4.83	3.97	3.09	5.57	7.72	9.18	94
10	4.83	3.97	n. d.	n. d.	5.13	7.34	60
11	4.83	3.97	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
12	4.83	3.97	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
15	4.83	3.97	4.98	8.94	19.64	17.66	70
21	4.83	3.97	4.02	6.77	5.63	8.12	84
22	4.83	3.97	n. d.	n. d.	7.36	8.04	81
30	4.83	3.97	7.74	9.11	18.66	14.35	86
31	4.83	3.97	4.82	7.08	7.65	8.68	78
40	4.83	3.97	5.20	7.37	8.57	9.68	60
g1	4.83	3.97	n. d.	n. d.	5.55	10.34	n. d.
m2-02	4.83	3.97	3.33	5.91	4.66	6.92	69
m2-03(*)	4.83	3.97	3.22	5.93	10.62	11.47	105
m2-04	4.83	3.97	3.64	6.10	5.91	7.64	79
o-02	4.83	3.97	3.03	5.52	3.38	5.90	69
24	4.83	3.97	1.93	3.51	n. d.	n. d.	63
25	4.83	3.97	1.90	3.49	n. d.	n. d.	56
32	4.83	3.97	3.40	4.87	n. d.	n. d.	64
esp06	4.83	3.97	8.31	13.38	n. d.	n. d.	82
286-1	4.83	3.97	2.38	4.40	n. d.	n. d.	80
286-2	4.83	3.97	4.33	6.21	n. d.	n. d.	87
296-1	4.83	3.97	31.39	21.24	n. d.	n. d.	90
0107-1	4.83	3.97	5.90	8.02	n. d.	n. d.	83.5
0107-2	4.83	3.97	2.52	3.80	n. d.	n. d.	53
0607-1	4.83	3.97	2.18	3.99	n. d.	n. d.	69
0607-2	4.83	3.97	2.62	4.44	n. d.	n. d.	69
0607-3	4.83	3.97	1.97	3.59	n. d.	n. d.	69
esp 01	4.83	3.97	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
esp 02	4.83	3.97	10.99	16.83	n. d.	n. d.	82
m402	4.83	3.97	21.23	23.69	n. d.	n. d.	78

(1) G' (t=300) et G'' (t=300) des mousses non déterminés.

## FOISSONNEMENT DU MIX TH2 EN RHEO-REACTEUR

#exp	N (tours/min)	mobile	$\dot{\gamma}_{eff}$ (1/s)	$\eta_i$ (Pa.s)	t fois (s)	$\eta_{sp}$ (fin)	t (1) (s)	$\eta_{sp}$ (t=300)
0807-1	100	A	57.4	0.094	625	1.172	568	0.365
0816-1	100	A	57.4	0.111	2389	0.939	2503	0.166
0707-1	500	A	287	0.113	269	0.627	336	0.803
0707-2	500	A	287	0.111	323	0.431	541	0.368
0707-3	500	A	287	0.114	184	0.450	290	1.054
1207-1	900	A	516.9	0.111	212	0.399	207	1.623
0827-fo1b	500	GR	174	0.113	886	4.389	504	0.43

## MIX TH2 (suite)

#exp	G' (10) mix	G'' (10) mix	G' (10) mousse	G'' (10) mousse
0807-1	1.67	2.09	4.90	4.91
0816-1	1.67	2.09	7.47	7.12
0707-1	1.67	2.09	2.12	3.95
0707-2	1.67	2.09	1.86	2.98
0707-3	1.67	2.09	9.60	7.35
1207-1	1.67	2.09	8.65	7.88
0827-fo1b	1.77	1.19	77.00	31.00

## FOISSONNEMENT DES MIX FABRIQUES AU LABORATOIRE, EN RHEO-REACTEUR

Mix	N (tours/min)	mobile	$\eta_i$ (Pa.s)	t fois (s)	$\eta_{sp}$ (fin)	t (1) (s)	$\eta_{sp}$ (t=300)
GT2	174	A	0.167	229	0.674	336	0.893
GT2	400	A	0.153	103	0.635	159	1.898
GT2	200	GR	0.194	244	1.009	225	1.149
GT2	287	GR	0.262	742	0.545	1130	0.14
GT2	287	GR	0.243	1087	0.588	1986	0.113
GT2	287	GR	0.212	748	0.816	1055	0.246
GT2	287	GR	0.204	229	1.087	196	1.495
GT1	321	GR	0.0862	1733	0.858	1905	0.080
G	400	GR	0.226	1400	1.038	1361	0.074
GT1	400	GR	0.0962	839	1.037	824	0.344
GT1	400	GR	0.154	1666	0.976	1678	0.084
GT2	400	GR	0.211	259	1.001	257	1.101
GTM	400	GR	0.161	662	1.044	645	0.214
GTM	400	GR	0.164	976	1.115	948	0.091
GTM	400	GR	0.158	1366	1.072	1328	0.136
GTM	400	GR	0.0634	1171	1.135	1086	0.187
GTM	400	GR	0.0586	983	1.495	869	0.381
GTM nh	400	GR	0.0970	1196	2.705	599	0.492
REF	400	GR	0.179	376	1.156	318	0.914
REF	400	GR	0.271	319	1.133	247	1.118
X	400	GR	0.379	842	1.333	665	0.454
X	400	GR	0.3120	1991	1.704	1178	0.168
X	400	GR	0.4170	1787	1.235	920	0.553
XM	400	GR	0.212	1252	0.864	1747	0.280
XM	400	GR	0.355	1025	0.596		0.263
XT	400	GR	0.161	604	1.147	524	0.581
XTM3	400	GR	0.149	694	1.145	642	0.396
GT1	500	GR	0.145	965	1.064	940	0.251
GTM	500	GR	0.155	1013	1.081	957	0.157
REF	500	GR	0.267	562	0.529	4220	0.524
X	500	GR	0.262	1079	1.258	891	0.696
X	500	GR	0.360	449	1.044	429	0.550
X	500	GR	0.365	1106	1.094	1001	0.478
XM	500	GR	0.318	691	0.678	1206	0.521
XT	500	GR	0.142	490	1.100	452	0.576
XTM3	500	GR	0.140	337	0.727	407	0.644
XTM3	500	GR	0.140	541	1.192	483	0.307
GT1	600	GR	0.0954	763	1.036	754	0.248
GT1	600	GR	0.0958	929	1.084	913	0.181
GT2	600	GR	0.187	175	0.394	561	0.597
GT2	600	GR	0.173	107	0.77	143	1.937
REF	600	GR	0.290	565	0.590	1218	0.546
G	400	PR	0.170	1178	1.023	1120	0.47
GT1	400	PR	0.1249	1379	1.226	1285	0.034
GT2	400	PR	0.066	380	4.578	198	3.329
GT2	481	PR	0.105	547	3.243	246	1.648
GT2	481	PR	0.084	218	2.182	106	2.851
GT1	500	PR	0.129	385	1.252	343	0.582
GT1	500	PR	0.138	950	1.123	892	0.364
GT2	500	PR	0.072	117	2.738	62	8.574
GT2	500	PR	0.068	210	11.26	69	20.88
GT2	500	PR	0.07	190	5.593	79	10.022

## MIX FABRIQUES AU LABORATOIRE (suite)

Mix	G' (10) mix	G'' (10) mix	G' (10) mousse	G'' (10) mousse	G' (t=0) mousse	G'' (t=0) mousse	G' (t=300) mousse	G'' (t=300) mousse
GT2	6.30	4.00	16.39	12.00	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
GT2	6.30	4.00	12.79	11.43	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
GT2	7.62	4.54	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
GT2	6.33	4.46	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
GT2	6.33	4.46	6.10	4.22	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
GT2	6.33	4.46	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
GT2	7.62	4.54	16.87	16.35	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
GT1	1.37	0.84	13.39	9.77	22.38	11.58	33.82	15.09
G	3.91	2.38	4.57	7.45	1.14	3.92	2.17	4.90
GT1	1.37	0.84	25.36	12.25	5.32	6.52	17.62	9.64
GT1	4.46	3.70	9.17	12.63	2.07	5.45	3.71	7.37
GT2	7.62	4.54	17.62	15.95	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
GTM	7.38	4.50	20.96	18.13	8.43	n. d.	17.74	n. d.
GTM	7.38	4.50	23.45	19.77	7.52	n. d.	20.08	n. d.
GTM	7.38	4.50	22.16	18.95	7.91	n. d.	17.89	n. d.
GTM	3.03	2.78	5.87	4.15	3.59	n. d.	5.81	n. d.
GTM	3.03	2.78	6.39	4.35	3.51	n. d.	6.21	n. d.
GTM nh	2.69	2.77	9.19	4.97	4.15	n. d.	5.55	n. d.
REF	21.91	12.34	74.93	49.46	46.47	n. d.	74.63	n. d.
REF	11.48	6.02	39.99	27.65	26.03	n. d.	39.99	n. d.
REF	16.85	8.98	57.86	35.12	33.37	n. d.	58.42	n. d.
X	11.56	5.73	30.42	17.83	23.33	n. d.	30.60	n. d.
X	11.56	5.73	39.42	22.98	24.52	n. d.	38.96	n. d.
X	11.56	5.73	55.52	32.47	27.33	n. d.	54.40	n. d.
XM	12.06	6.27	25.06	12.87	15.41	n. d.	24.56	n. d.
XM	12.06	6.27	98.64	30.93	63.35	n. d.	89.56	n. d.
XT	7.55	5.09	18.08	15.86	28.58	n. d.	40.88	n. d.
XTM3	6.02	3.25	22.99	19.23	15.20	n. d.	25.65	n. d.
GT1	4.46	3.70	17.24	16.33	3.17	6.94	11.16	12.09
GTM	7.38	4.50	21.36	17.76	5.31	n. d.	17.84	n. d.
GTM	3.03	2.78	5.53	3.91	3.08	n. d.	5.22	n. d.
REF	16.85	8.98	17.65	13.02	10.91	n. d.	17.69	n. d.
X	11.56	5.73	23.94	13.81	18.12	n. d.	24.41	n. d.
X	11.56	5.73	31.13	19.86	21.65	n. d.	29.47	n. d.
X	11.56	5.73	28.90	17.25	23.24	n. d.	29.27	n. d.
XM	12.06	6.27	98.35	32.48	38.30	n. d.	89.03	n. d.
XT	7.55	5.09	26.14	20.66	20.08	n. d.	33.16	n. d.
XTM3	6.02	3.25	24.81	20.59	14.46	n. d.	31.68	n. d.
XTM3	6.02	3.25	31.23	22.80	18.40		31.12	
GT1	1.37	0.84	27.76	12.77	1.06	2.97	13.00	8.66
GT1	1.37	0.84	24.90	12.72	1.84	3.89	16.90	9.41
GT2	7.62	4.54	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
GT2	7.62	4.54	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
REF	21.91	12.34	118.80	64.02	42.35	n. d.	116.87	n. d.
G	5.48	1.07	6.64	4.80	4.71	3.46	4.92	4.66
GT1	2.14	0.50	20.93	12.39	14.44	9.50	17.01	13.71
GT2	5.13	2.09	19.81	15.04	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
GT2	4.54	1.63	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
GT2	4.54	1.63	4.54	1.63	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
GT1	n. d.	n. d.	7.34	8.67	2.44	5.24	3.52	5.65
GT1	n. d.	n. d.	7.34	8.67	2.13	4.20	3.78	5.56
GT2	5.13	2.09	20.29	11.93	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
GT2	5.13	2.09	20.29	11.93	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
GT2	5.13	2.09	20.29	11.93	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.

## ANNEXE F

## CONGELATION EN RHEO-REACTEUR

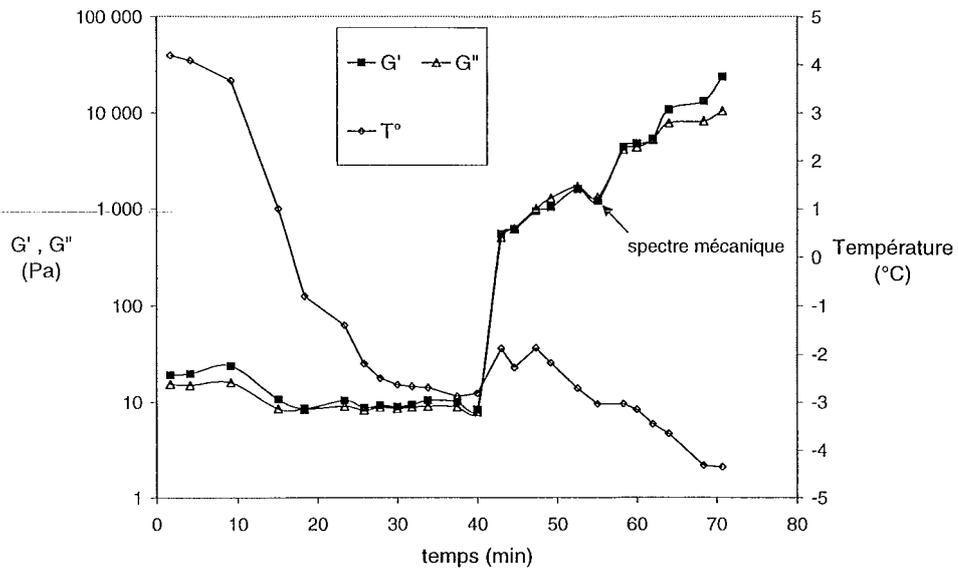


Figure 1 – Profils du développement structurel de la crème glacée et de la température pendant la congélation,  $\omega=10$  rad/s, 1% de déformation, mix GT2, mobile PR.

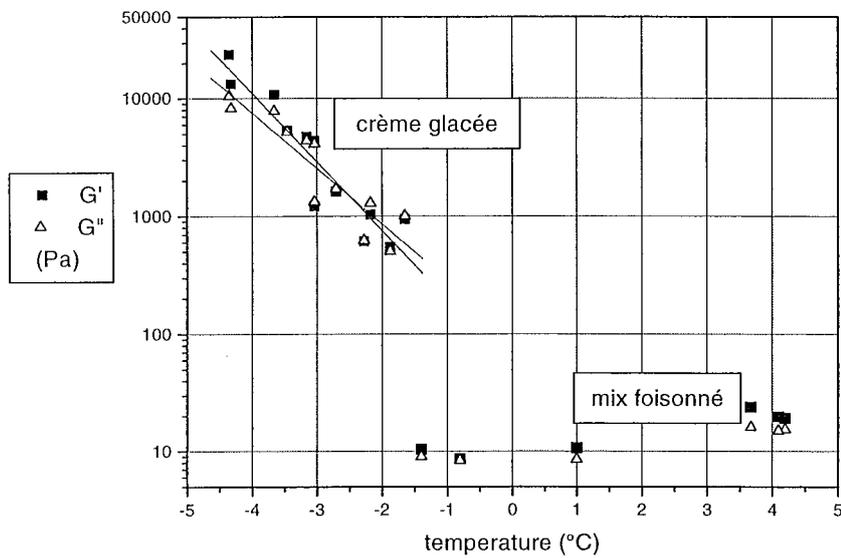
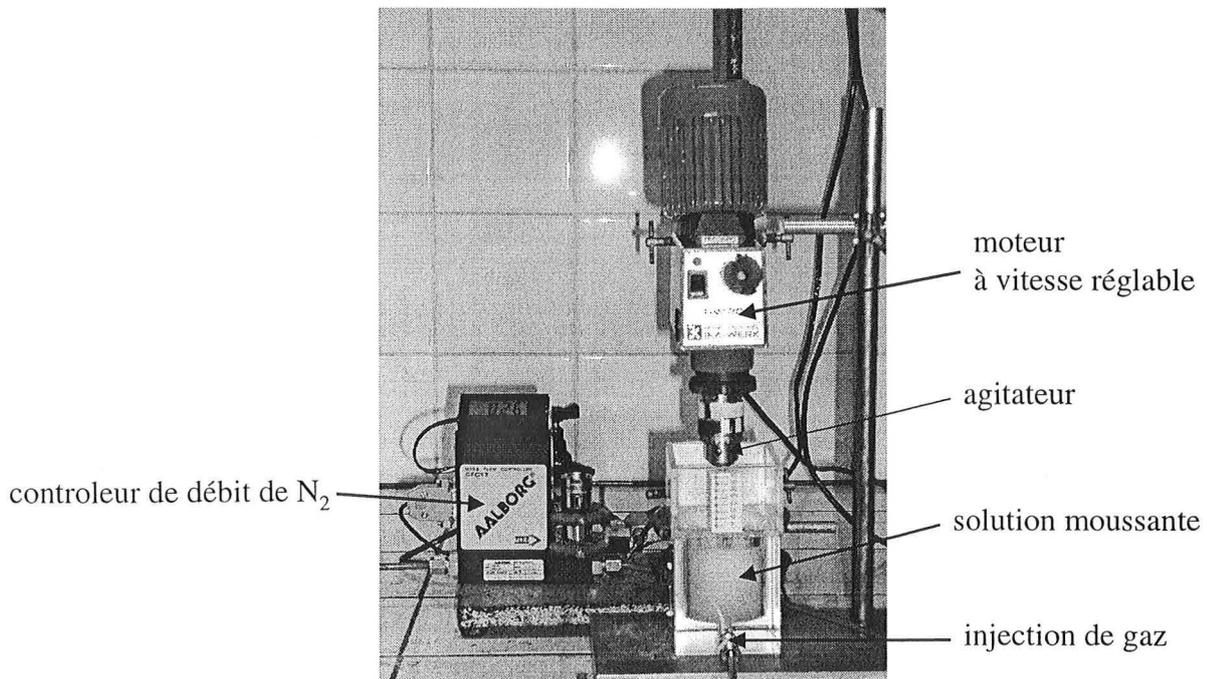
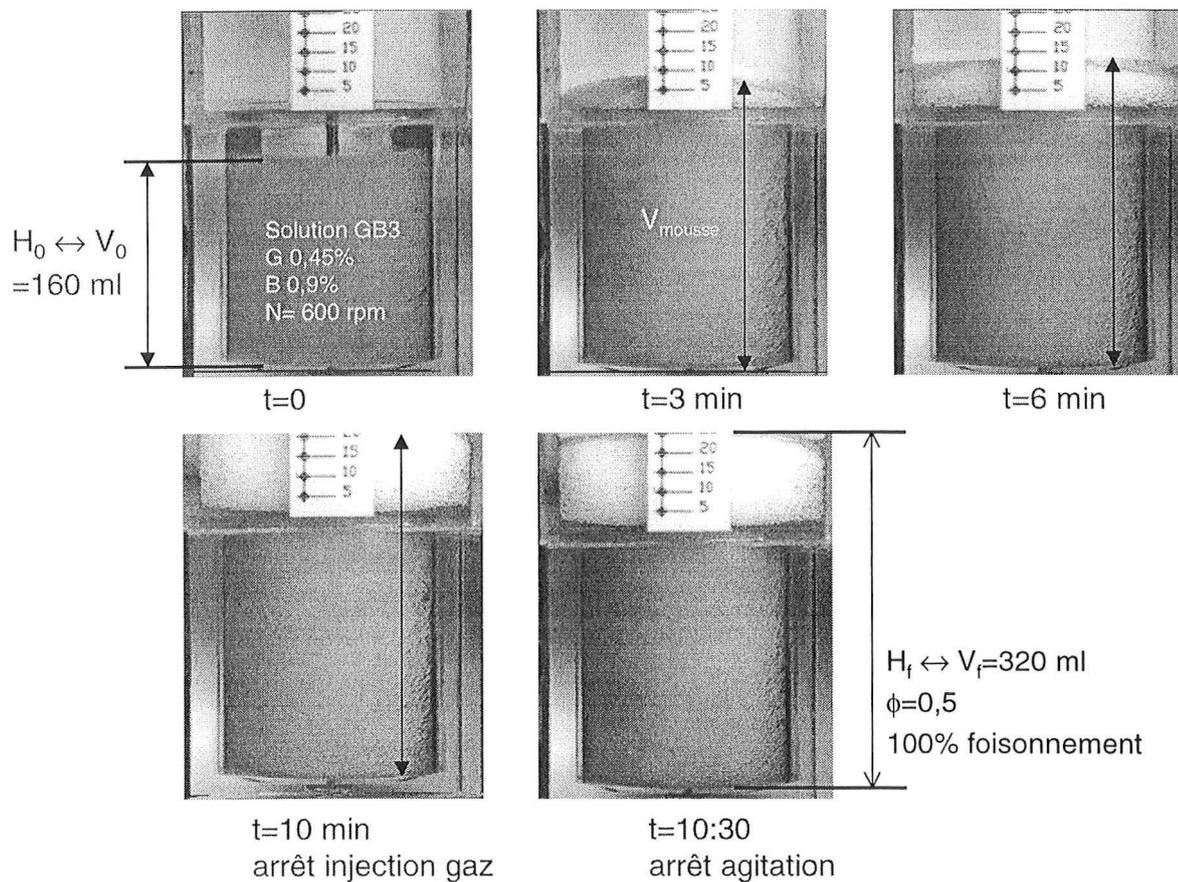


Figure 2 – Evolution de la viscoélasticité pendant la congélation,  $\omega=10$  rad/s,  $\gamma=10^{-2}$ .  
Mix GT2, mobile PR

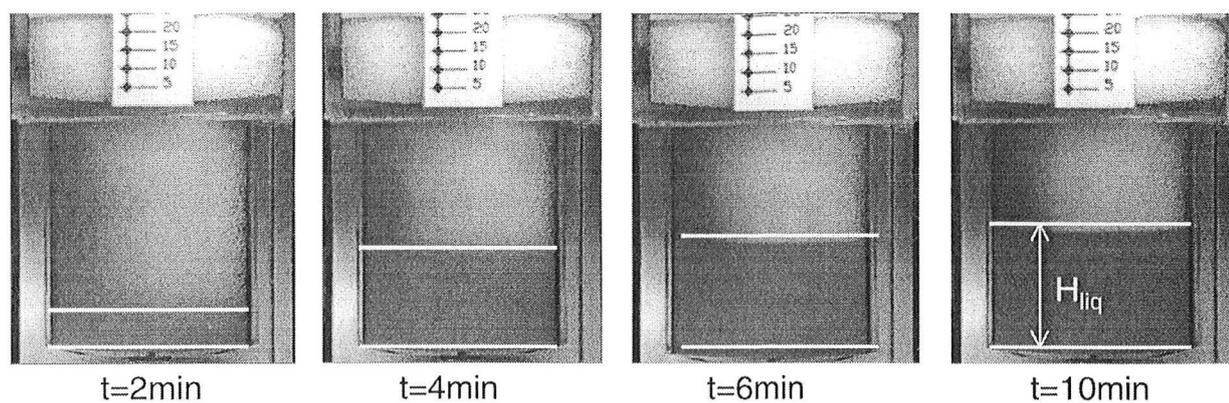
## ANNEXE G

## FOISONNEMENT DANS LA CUVE TRANSPARENTE

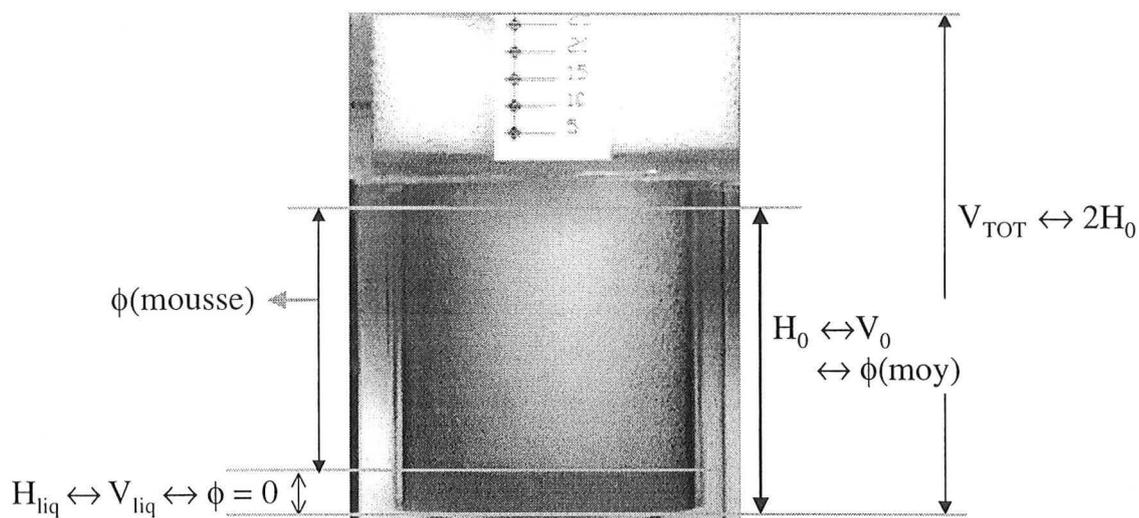
1. Montage pour le foisonnement dans la cuve transparente2. Exemple d'expérience de foisonnement

### 3. Stabilité des mousses

(exemple avec la même solution que précédemment)



Calcul de la fraction volumique moyenne d'air des mousses obtenues dans la cuve transparente



Fraction volumique d'air dans le volume de mousse à l'instant t:

$$\phi_{mousse} = \frac{V_{air}}{V_{mousse}} = \frac{V_{air}}{V_{total} - V_{liq}} \quad (1)$$

d'où:

$$\phi_{mousse} = \frac{H_0}{2H_0 - H_{liq}} \quad (2)$$

Dans  $V_0$ :

$$\phi_{moy} = \frac{V_{air}}{V_0} \quad (3)$$

Volume d'air dans  $V_0$ , avec  $V_0 - V_{liq} =$  (volume de mousse dans  $V_0$ ):

$$V_{air} = \phi_{mousse} (V_0 - V_{liq}) \quad (4)$$

d'où, de (3) et (4):

$$\phi_{moy} = \frac{\phi_{mousse} (V_0 - V_{liq})}{V_0} \quad (5)$$

Dans  $V_0$ , on a donc:

$$\phi_{moy} = \frac{\phi_{mousse} (H_0 - H_{liq})}{H_0} \quad (6)$$

Des équations (2) et (6) on obtient que la fraction volumique moyenne d'air dans  $V_0$  est:

$$\boxed{\phi_{moy} = \frac{H_0 - H_{liq}}{2H_0 - H_{liq}}} \quad (7)$$

---

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Aime D. B., Arntfield S. D., Malcolmson L. J., Ryland D. (2001). *Textural Analysis of fat reduced vanilla ice cream products*. Food Research International, 34 (ER 2-3) pp. 237-246.
- Ait-Kadi A., Marchal P., Chrissemant A. S., Bousmina M., Choplin L. (1997). *Mixer-type rheometry for complex fluids*. Rheology and Fluid Mechanics of Nonlinear Materials, FED -Vol. 243 / MD-Vol.78 pp. 159-170.
- Anderson M., Brooker B. E., Needs E. C. (1987). *The role of proteins in the stabilisation / destabilisation of dairy foams*. Dans E. Dickinson (ed.), *Food emulsions and foams*. The Royal Society of Chemistry, pp. 110-.
- Andreasen T. G., Nielsen H. (1998). *Ice cream and aerated desserts*. Dans R. Early (ed.), *The technology of dairy products*-Blackie-Academic & Professional - Thomson Science., G. B., pp. 301-326.
- Baccar M., Abid M. S. (1997). *Numerical analysis of three-dimensional flow and thermal behaviour in a scraped-surface heat exchanger*. Rev. Gén. Therm, 36 pp. 782-790.
- Bakshi A. S., Smith D. E., Gay S. A. (1985). *Effect of sweeteners and stabilizers on the thermal conductivity of ice cream*. Milchwissenschaft, 40 (8) pp. 449-453.
- Baniel A., Fains A., Popineau Y. (1997). *Foaming properties of egg albumen with a bubbling apparatus compared with whipping*. Journal of Food Science, 62 (2) pp. 377-381.
- Barnes H. A., F.Hutton J., Walters K. (1989). *An introduction to rheology*. ed., Elsevier, Amsterdam.
- Becher P. (1966). *Emulsions: theory and practice*. Reinhold Publishing Co., New York. 440 p.
- Benabdeljalil K. (1996). *Contribution à l'étude du transfert gazeux interbulles à l'intérieur de mousses soumises au drainage gravitationnel de leurs films liquides*. Thèse de doctorat. Université de Pau et des Pays de L'Adour. 181 p.
- Bolliger S., Goff H. D., Tharp B. W. (2000). *Correlation between colloidal properties of ice cream mix and ice cream*. International Dairy Journal, 10 (4) pp. 303-309.
- Britten M., Lavoie L. (1992). *Foaming properties of proteins as affected by concentration*. Journal of food science, 57 (5) pp. 1219-1241.
- Buchheim W. (1997). *Interfacial structures in emulsions and foams*. Proceedings - 1st International Symposium of Food Rheology and Structure, Zurich, pp. 37-39.
- Budiaman E. R., Fennema O. (1987). *Linear rate of water crystallisation as influenced by temperature of hydrocolloids suspensions*. Journal of Dairy Science, 70 (3) pp. 534-546.
- Budiaman E. R., Fennema O. (1987). *Linear rate of water crystallisation as influenced by viscosity of hydrocolloids suspensions*. Journal of Dairy Science, 70 (3) pp. 547-554.
- Buyong N., Fennema O. (1988). *Amount and size of ice crystals in frozen samples as influenced by hydrocolloids*. Journal of Dairy Science, 71 (10) pp. 2630-2639.
- Caldwell K. B., Goff H. D., Stanley D. W. (1992a). *A low temperature scanning electron microscopy study of ice cream. I. Techniques and general microstructure*. Food Structure, 11 (1) pp. 1-9.
- Caldwell K. B., Goff H. D., Stanley D. W. (1992b). *A low temperature scanning electron microscopy study of ice cream. II. Influence of selected ingredients and processes*. Food Structure, 11 (1) pp. 11-23.
- Campbell G. M., Mougeot E. (1999). *Creation and characterisation of aerated food products*. Trends in Food Science & Technology, 10 (9) pp. 283-296.
- Carp D. J., J. Wagner G.B Bartholomai. A. M. R. P. (1997). *Rheological method for kinetics of drainage and disproportionation of soy proteins foams*. Journal of Food Science, 62 (2) pp. 377-381.
- Carreau P. J., Chhabra R. P., Cheng J. (1993). *Effect of rheological properties on power consumption with helical ribbon agitators*. AIChE Journal, 39 (9) pp. 1421-1430.
- Carreau P. J., De Kee D., Chhabra R. D. (1997). *Rheology of Polymeric Systems*. Munich: Carl Hanser Verlag.
- Chávez Montes B. E. (1998). *Rhéologie du foisonnement de mix pour crèmes glacées*. Mémoire de DEA. ENSAIA-INPL, Nancy, France, 62 p.
- Chávez Montes B. E. (2001). *Etude du foisonnement et de la congélation dans un rhéo-réacteur: application aux crèmes glacées*. Récents Progrès en Génie des Procédés 15 (84) pp. 21-28.

- Chávez-Montes B. E., Choplin L., Schaer E. (2002a). *Rheo-reactor for studying food precesses: specific cases of foaming and freezing*. Dans: Welti-Chanes J., Barbosa-Cánovas G. V., Aguilera J. M. (ed), "Engineering and Food for the 21<sup>st</sup> Century", CRC Press, pp. 447-462.
- Chávez-Montes B. E., Choplin L., Schaer E. (2002b). *Rheo-reactor for studying the processing and formulation effects on structural and rheological properties of ice cream mix, aerated mix and ice cream*. Polymer International, John Wiley and Sons, sous presse.
- Choplin L., Marchal P. (1999). *Rheo-reactor for in situ rheological follow-up of chemical or physical processes*. Annual Trans. Nordic Rheol. Soc., 7 pp. 5-12.
- Clark D. C., Coke M., Smith L. J., Wilson D. R. (1989). *The formation and stabilisation of protein foams*. Dans A. J. Wilson (ed.), *Foams: physics chemistry and structure*. Springer-Verlag, pp. 55-67.
- Cottrell J. I. L., Pass G., Phillips G. O. (1980). *The effect of stabilisers on the viscosity of an ice cream mix*. Journal of the Science of Food and Agriculture, 31 pp. 1066-1070.
- Dickinson E. (1989). *Protein adsorption at liquid interfaces and the relationship to foam stability*. Dans A. J. Wilson (ed.), *Foams: physics, chemistry and structure*. Springer-Verlag, pp. 39-53.
- Dickinson E., Owusu R. K., Williams A. (1993). *Orthokinetic destabilization of a protein-stabilized emulsion by a water-soluble surfactant*. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions, 89 (5) pp. 865-866.
- Djelveh G., Bacati O., Gros J. B. (1994). *Mechanical aspects of gas dispersion in continuous foaming food processes using scraped surface heat exchangers*. Journal of Food Engineering, 23 pp. 213-223.
- Djelveh G., Gros J. B. (1995). *Estimation of physical properties of foamed foods using energy dissipation in scraped-surface heat exchangers*. Journal of Food Engineering, 26 (1) pp. 45-56.
- Djelveh G., Gros J. B., Chalvron C. G. d., Peyron A. (1995). *Influence des paramètres physico-chimiques et mécaniques sur le foisonnement en continu de produits alimentaires dans des échangeurs à surface raclée*. Récents Progrès en Génie des Procédés - Groupe Français de Génie des Procédés, 9 pp. 43-48.
- Djelveh G., Gros J. B., Cornet J. F. (1998). *Foaming process analysis for a stirred column with a narrow annular region*. Chemical engineering science, 53 (17) pp. 3157-3160.
- Djelveh G., Cornet J. F., Gros J. B. (1999). *Combined effects of substrate and process parameters in food foaming processes*. Dans G. M. Campbell, C. Webb, S. S.Pandiella and K. Niranjana (ed.), *Bubbles in Food*. American Association of Cereal Chemists, Minnesota, pp. 75-82.
- Donhowe D. P., Hartel R. W., Jr R. L. B. (1991). *Determination of ice crystal size distributions in frozen desserts*. Journal of Dairy Science, 74 pp. 3334-3344.
- Doxanakis V. (1998). *Ice cream on the greek and international market*. Dans: W. Buchheim (ed.), *Ice cream*. International Dairy Federation, Bruxelles, pp. 10-16.
- Everington D. W. (1991). *The special problems of freezing ice cream*. Dans W. B. Bald (ed.), *Food freezing: today and tomorrow*. Springer-Verlag, pp. 134-142.
- Friedrich C. (1993). *Marché des ingrédients et additifs pour glaces*. Process, 1088 pp. 47-49.
- Fujikoa T., Matsumoto S. (1995). *Factors affecting the viscoelastic properties of albumen foams*. Journal of Texture Studies, 26 pp. 411-419.
- Gelin J. L., Poyen L., Courthaudon J. L., Meste M. L., Lorient D. (1994). *Structural changes in oil-in-water emulsions during the manufacture of ice cream*. Food Hydrocolloids, 8 (3-4) pp. 299-308.
- Gelin J. L., Poyen L., Rizzotti R., Meste M. L., Courthaudon J. L., Lorient D. (1996). *Interactions between food components in ice cream. Part I: unfrozen emulsions*. Food Hydrocolloids, 10 (4) pp. 385-393.
- Gelin J. L., Poyen L., Rizzotti R., Dacremont C., Meste M. L., Lorient D. (1996). *Interactions between food components in ice cream II: structure-texture relationships*. Journal of Texture Studies, 27 pp. 199-215.
- German J. B., McCarthy M. J. (1989). *Stability of aqueous foams: analysis using magnetic resonance imaging*. J. Agric. Food Chem., 37 pp. 1321-1324.
- Goff H. D. (1993). *Interactions and contributions of stabilizers and emulsifiers to development of structure in ice cream*. Dans D. Walstra (ed.), *Food Colloids and Polymers: Stability and Mechanical Properties*. Royal Society of Chemistry, pp. 71-74.
- Goff H. D. (1997a). *Colloidal aspects of ice cream - a review*. International Dairy Journal, 7 pp. 363-373.
- Goff H. D. (1997b). *Instability and partial coalescence in whippable dairy emulsions*. Journal of Dairy Science, 80 pp. 2620-2630.

- Goff H. D. (2001). *Ice cream under control*. Dairy Industries International, 66 (1) pp. 26-30.
- Goff H. D., Davidson V. J., Cappi E. (1994). *Viscosity of ice cream mix at pasteurization temperatures*. Journal of Dairy Science, 77 (2207-2213).
- Goff H. D., Frelson B., Sahagian M. E., Hauber T. D., Stone A. P., Stanley D. W. (1995). *Structural development in ice cream. Dynamic rheological measurements*. Journal of Texture Studies, 26 (5) pp. 517-536.
- Goff H. D., Verespej E., Smith A. K. (1999). *A study of fat and air structures in ice cream*. International Dairy Journal, 9 (11) pp. 817-829.
- Goff H. D., Spagnuolo P. (2001). *Effect of stabilizers on fat destabilization measurements in ice cream*. Milchwissenschaft, 56 (8) pp. 450-453.
- Gonzalez-Mendez N. F., Djelveh G., Gros J. B. (1993). *Performance of scraped surface heat exchangers in foaming food processes*. Lebensmittel - Wissenschaft und Technologie, 26 (6) pp. 538-543.
- Grace H. P. (1982). *Dispersion phenomena in high viscosity immiscible fluid systems and application of static mixers as dispersion devices in such systems*. Chem. Eng. Commun, 14 pp. 225-277.
- Guillaume C., Loisel W., Bertrand D., Popineau Y. (1993). *Study of foam stability by video image analysis : relationship with the quantity of liquid in the foams*. Journal of Texture Studies, 24 pp. 287-302.
- Guinard J.-X. (1998). *The sensory properties of ice cream and frozen desserts*. Dans W. Buchheim (ed.), *Ice cream*. International Dairy Federation, Bruxelles, pp. 90-103.
- Hagiwara T., Hartel R. W. (1996). *Effect of sweetener, stabilizer, and storage temperature on ice recrystallization in ice cream*. Journal of Dairy Science, 79 (5) pp. 735-744.
- Hanselmann W., Windhab E. (1999). *Flow characteristics and modelling of foam generation in a continuous rotor/stator mixer*. Journal of Food Engineering, 38 (4) pp. 393-405.
- Hartel R. W. (1996). *Ice crystallization during the manufacture of ice cream*. Trends in Food Science and Technology, 7 (10) pp. 315-321.
- Heller J. P., Kuntamukkula M. S. (1987). *Critical review of the foam rheology literature*. Ind. Eng. Chem. Res., 26 (2) pp. 318-325.
- Hervé M., Toursel P. (1997). *Stabilisants pour crèmes glacées: l'envers de la réduction des coûts*. Process, (1126) pp. 30-31.
- Hoyer C. (1998). *European market trends*. Dans: W. Buchheim (ed.), *Ice cream*. International Dairy Federation, Bruxelles, pp. 140-144.
- Huang X. L., Catignani G. L., Swaisgood H. E. (1997). *Micro-scale method for determining foaming properties of protein*. Journal of Food Science, 62 (5) pp. 1028-1030, 1060.
- Huidobro A., Tejada M. (1992). *Capacity of Fish Minces during Frozen Storage*. Journal of the science of food and agriculture, 60 (2) pp. 263-270.
- Jansic S. J., Grootsholten P. A. M., (1984). *Industrial Crystallization*. Delft University Press, Delft, Pays-Bas.
- Janssen J. J. M., Boon A., Agterof W. G. M. (1994). *Influence of dynamic interfacial properties on droplet breakup in simple shear flow*. AIChE Journal, 40 (12) pp. 1929-1939.
- Jaskulka F. J., Smith D. E., Larntz K. (1995). *Development of an empirical model to predict the freezing point of ice cream mix*. Milchwissenschaft, 50 (1) pp. 26-30.
- Keeney P. G. (1982). *Development of frozen emulsions*. Food Technology, 36 (11) pp. 65-70.
- Khan S. A., Armstrong R. C. (1986). *Rheology of foams: I. Theory for dry foams*. Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, 22 pp. 1-22.
- Khan S. A., Schnepfer C. A., Armstrong R. C. (1988). *Foam rheology: III. Measurement of shear flow properties*. Journal of Rheology, 32 (1) pp. 69-92.
- Khan S. A., Armstrong R. C. (1989). *Rheology of foams IV. Effect of gas volume fraction*. Journal of Rheology, 33 (6) pp. 881-911.
- Kokubo S. (1994). *Physicochemical properties of ice cream*. European Dairy Magazine, (1) pp. 16-20.
- Kokubo S., Sakurai K., Kayamata K., et al. (1996). *The effect of manufacturing conditions on the de-emulsification of fat globules in ice cream*. Milchwissenschaft, 51 (5) pp. 262-265.
- Kokubo S., Sakurai K., Iwaki S., Tomita M., Yoshida S. (1998). *Agglomeration of fat globules during the freezing process of ice cream manufacturing*. Milchwissenschaft, 53 (4) pp. 206-209.

- Koxholt M. M. R., Eisenmann B., Hinrichs J. (2001). *Effect of the fat globule sizes on the meltdown of ice cream*. Journal of Dairy Science, 84 (1) pp. 31-37.
- Kraynik A. M. (1988). *Foam flows*. Ann. Rev. Fluid Mech, 20 pp. 325-357.
- Kroezen A. B. J., Wassink J. G. (1987). *Bubble size distribution and energy dissipation in foam mixers*. J. Society Dyers Colour, 103 pp. 386-394.
- Laneuville S. I., Paquin P., Turgeon S. L. (2000). *Effect of preparation conditions on the characteristics of whey protein - xanthan gum complexes*. Food Hydrocolloids, 14 (4) pp. 305-314.
- Lapasin R., Prici S. (1995). *Rheology of industrial polysaccharides: theory and applications*. 1<sup>è</sup> ed., Chapman & Hall, London.
- Le-Meste M., B. Colas; C. S. B., Closs J-L., Courthaudon D. Lorient (1990). *Contribution of protein flexibility to the foaming properties of casein*. Journal of food science, 55 (5) pp. 1445-1447.
- Leser M. E., Michel M. (1999). *Aerated milk protein emulsions - new microstructural aspects*. Current Opinion in Colloid & Interface Science, 4 (3) pp. 239-244.
- Madden J. K. (1989). *Ice cream*. Dans A. J. Wilson (ed.), *Foams: physics, chemistry and structure*. Springer-Verlag, pp. 185-196.
- Marshall R. T., Arbuckle W. S. (1996). *Ice cream*. 5 ed., Chapman & Hall, New York.
- McCarthy K. L., Kerr W. L. (1998). *Rheological characterization of a model suspension during pipe flow using MRI*. Journal of Food Engineering, 37 (1) pp. 11-23.
- McLellan M. R., Morris G. J., Grout B. W. W., Hughes K. (1991). *Light microscopy of foodstuffs during freezing and thawing*. Dans W. B. Bald (ed.), *Food freezing: today and tomorrow*. Springer-Verlag, G. B., pp. 171-185.
- Miller-Livney T., Hartel R. W. (1997). *Ice recrystallization in ice cream: interactions between sweeteners and stabilizers*. Journal of Dairy Science, 80 pp. 447-456.
- Moore L. J., Shoemaker C. F. (1981). *Sensory textural properties of stabilized ice cream*. Journal of Food Science, 46 (2) pp. 399-402, 409.
- Mullin J. W. (1993). *Crystallization*. 3<sup>è</sup> éd. Butterworth – Heinemann.
- Okuzono T., Kawasaki K., Nagai T. (1993). *Rheology of random foams*. Journal of Rheology, 37 (4) pp. 571-586.
- Pal R. (1996). *Rheological properties of mixed polysaccharides and polysaccharide-thickened emulsions*. AIChE Journal, 42 (7) pp. 1824-1832.
- Patel M. T., Kilara A. (1990). *Studies on Whey Protein Concentrates. 2. Foaming and Emulsifying Properties and their Relationships with Physicochemical Properties*. Journal of Dairy Science, 73 (10) pp. 2731-2740.
- Pedrero D. L., Pangborn R. M. (1989). *Evaluacion Sensorial de los Alimentos*. 1 ed., Alhambra Mexicana, Mexico D. F.
- Pelan B. M. C., Watts K. M., Campbell I. J., Lips A. (1997). *The stability of aerated milk protein emulsions in the presence of small molecule surfactants*. Journal of Dairy Science, 80 (10) pp. 2631-2638.
- Peters D. C. (1992). *Dynamics of emulsification*. Dans E. M. F. Harnby N., Niemow A. W (ed.), *Mixing in the process industries*. Butterworth-Heinemann LTD., pp. 294-321.
- Phillips L. G., German J. B. O. N., T. E, Foegeding E. A., Harwalkar V. R., Kilara A., Lewis B. A., Mangino M. E., Morr C. V., Regenstein J. M., Smith D. M., Kinsella J. E., (1990). *Standardized procedure for measuring foaming properties of three proteins, a collaborative study*. Journal of Food Science, 55 (5) pp. 1441-1444.
- Phillips L. G., Hawks S. E., German J. B. (1995). *Structural characteristics and foaming properties of  $\beta$ -lactoglobulin : effects of shear rate and temperature*. J of Agricultural and food chemistry, 43 (3) pp. 613-619.
- Pithia K. D., Edwards S. F. (1994). *Rheology of liquid foams*. Physica A., 205 (4) pp. 565-576.
- Pittia P., Wilde P. J., Clark D. C. (1996). *The foaming properties of native and pressure treated  $\beta$ -casein*. Food Hydrocolloids, 10 (3) pp. 335-342.
- Prentice J. H. (1992). *Dairy Rheology a Concise Guide*. ed., VCH Publishers, USA.
- Princen H. M. (1983). *Rheology of foams and highly concentrated emulsions*. Journal of Colloid and Interface Science, 91 (1) pp. 160-175.
- Princen H. M., Kiss A. D. (1989). *Rheology of foams and highly concentrated emulsions IV. An experimental study of the shear viscosity and yield stress of concentrated emulsions*. Journal of Colloid and Interface Science, 128 (1) pp. 176-187.

- Prins A. (1987). *Theory and practice of formation and stability of food foams*. Dans E. Dickinson (ed.), *Food emulsions and foams*. The Royal Society of Chemistry, UK, pp. 30-.
- Rahman S. (1995). *Food properties handbook*. 1<sup>è</sup> ed., CRC Press, USA.
- Randolph A. D., Larson M. A. (1988). *Theory of particulate processes*. 2<sup>è</sup> éd. Academic Press, New York.
- Raymundo A., J. E., I. S. (1998). *Method to evaluate foaming performance*. *Journal of Food Engineering*, 36 (4) pp. 445-452.
- Reinelt D. A., Kraynik A. M. (1989). *Viscous effects in the rheology of foams and concentrated emulsions*. *Journal of Colloid and Interface Science*, 132 (2) pp. 491-503.
- Renouf S. (2000). *Etude d'un procédé d'émulsification. Suivi rhéologique in situ dans un rhéo-émulseur et formation de gouttes primaires dans un champ d'écoulement*. Thèse de Doctorat. Institut National Polytechnique de Lorraine. 197 p.
- Rizzotti R. (1994). *Les agents de texture, épaississants, gélifiants, stabilisants*. *Industries Alimentaires et Agricoles*, (9) pp. 563-573.
- Rohenkohl H., Kohlus R. (1999). *Foaming of ice cream and the time stability of its bubble size distribution*. Dans G. M. Campbell, C. Webb, S. S. Pandiella and K. Niranjana (ed.), *Bubbles in Food*. Eagan Press, St. Paul, Minnesota, pp. 45-53.
- Russell A., Gerrard A. (1996). *A cold comfort*. *The Chemical Engineer*, (613) pp. 15-17.
- Russell A. B., Cheney P. E., Wantling S. D. (1999). *Influence of freezing conditions on ice crystallisation in ice cream*. *Journal of Food Engineering*, 39 (2) pp. 179-191.
- Sahagian M. E., Goff H. D. (1995). *Influence of stabilizers and freezing rate on the stress relaxation behaviour of freeze-concentrated sucrose solutions at different temperatures*. *Food Hydrocolloids*, 9 (3) pp. 181-188.
- Sakurai K., Kokubo S., Hakamata K. (1996). *Effect of production conditions on ice cream melting resistance and hardness*. *Milchwissenschaft*, 51 (8) pp. 451-454.
- Schmidt K. A., Smith D. E. (1989). *Effects on varying homogenization pressure on the physical properties of vanilla ice cream*. *Journal of Dairy Science*, 72 (2) pp. 378-384.
- Schubert H. (2000). *Food emulsions*. Conférence donnée à l'ENSIC-INPL, mars 2000.
- Schorsch C., Garnier C., Doublier J.-L. (1997). *Viscoelastic properties of xanthan/galactomannan mixtures: comparison of guar gum with locust bean gum*. *Carbohydrate Polymers*, 34 (3) pp. 165-175.
- Shama F., Sherman P. (1966). *The texture of ice cream 2. Rheological properties of frozen ice cream*. *Journal of Food Science*, 31 pp. 699-706.
- Sherman P. (1966). *The texture of ice cream 3. Rheological properties of mix and melted ice cream*. *Journal of Food Science*, 31 pp. 707-716.
- Smith D. E., Bakshi A. S., Lomauro C. J. (1984). *Changes in freezing point and rheological properties of ice cream mix as a function of sweetener system and whey substitution*. *Milchwissenschaft*, 39 pp. 455-457.
- Smith A. K., Goff H. D., Kakuda Y. (2000). *Microstructure and rheological properties of whipped cream as affected by heat treatment and addition of stabilizer*. *International Dairy Journal*, 10 (4) pp. 295-301.
- Stainsby G. (1986). *Foaming and emulsification*. Dans J. R. Mitchell and D. A. Ledward (ed.), *functional properties of food molecules*. Elsevier Applied Science Publishers LTD, England, pp.
- Stamenovic D., Wilson T. A. (1984). *The shear modulus of liquid foam*. *Journal of Applied Mechanics*, 51 pp. 229-231.
- Stanley D. W., Goff H. D., Smith A. K. (1996). *Texture-structure relationships in foamed dairy emulsions*. *Food Research International*, 29 (1) pp. 1-13.
- Sutton R. L., Evans I. D., Crilly J. F. (1994). *Modelling ice crystal coarsening in concentrated disperse food systems*. *Journal of Food Science*, 59 (6) pp. 1227-1233.
- Sutton R. L., Wilcox J. (1997). *Factors affecting recrystallization in ice cream products*. *European Dairy Magazine*, 9 (1) pp. 17-19.
- Sutton R. L., Wilcox J. (1998). *Recrystallization in ice cream as affected by stabilizers*. *Journal of Food Science*, 63 (1) pp. 104-107.
- Swartzel K. R., Hamann D. D., Hansen A. P. (1980). *Rheological properties of aged aseptic ice cream and melt*. *Journal of Texture Studies*, 11 pp. 367-377.

- Thomas E. L. (1981). *Structure and properties of ice cream emulsions*. Food Technology, 35 (1) pp. 41-48.
- Trgo C., Koxholt M., Kessler H. G. (1999). *Effect of freezing point and texture regulating parameters on the initial ice crystal growth in ice cream*. Journal of Dairy Science, 82 (3) pp. 460-465.
- Walstra P. (1989a). *Overview of emulsion and foam stability*. Dans E. Dickinson (ed.), *Food emulsions and foams*. Royal Society of Chemistry, London, pp. 242-257.
- Walstra P. (1989b). *Principles of foam formation and stability*. Dans A. J. Wilson (ed.), *Foams: physics, chemistry and structure*. Springer-Verlag, pp. 1-15.
- Walstra P., Oortwijn H. (1984). *Dairy Chemistry and Physics*. John Wiley and Sons, New York.
- Wilson A. J. (1989). *Cryo-microscopical methods for the investigation of foam structure*. Dans A. J. Wilson (ed.), *Foams: physics, chemistry and structure*. Springer-Verlag, pp. 69-88.
- Wilson A. J. (1991). *Microscopical methods for examining frozen foods*. Dans W. B. Bald (ed.), *Food freezing: today and tomorrow*. Springer-Verlag, G. B., pp. 97-112.
- Windhab E., Bolliger S. (1995). *Combined aerator / freezer for ice cream manufacture*. European Dairy Magazine, 7 (1) pp. 28-34.
- Xalabarder R. (1994). *Les applications des émulsifiants*. Industries Alimentaires et Agricoles, (9) pp. 561-562.
- Yumbe-Guevara B. E. (1996). *Aplicación de jarabes de maíz de alta fructosa en helados*. Tesis de Licenciatura. Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México. 115 p.

Service Commun de la Documentation  
INPL  
Nancy-Brabois

**AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE  
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL  
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE**

ooo

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

**Madame Martine LE MESTE, Professeur, Université de Bourgogne - ENSBANA, Dijon**

**Monsieur Jean-François MAINGONNAT, Directeur de Recherche, INRA, Villeneuve d'Ascq**

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

**Monsieur CHAVEZ MONTES Bruno Edgar**

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,  
une thèse intitulée :

**«Effets de la formulation et des conditions de foisonnement et congélation sur la  
rhéologie et la structure de la crème glacée».**

NANCY BRABOIS  
2, AVENUE DE LA  
FORET-DE-HAYE  
BOITE POSTALE 3  
F - 54501  
VANCEUVRE CEDEX

en vue de l'obtention du titre de :

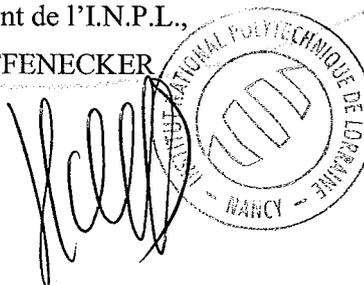
**DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE**

Spécialité : **"GENIE DES PROCÉDES"**

Fait à Vandoeuvre le, 20 juin 2002

Le Président de l'I.N.P.L.,

L. SCHUFFENECKER



## RÉSUMÉ

Les crèmes glacées bénéficient de l'acceptation du consommateur grâce à leur texture unique, laquelle est l'image d'une structure complexe où coexistent des cristaux de glace, des bulles d'air, des globules gras en émulsion et une solution concentrée de saccharose, protéines et épaississants. Cette structure complexe se construit notamment au cours des deux opérations clés du procédé de fabrication, le foisonnement et la congélation, lesquelles sont étudiées séparément dans un appareil spécifique appelé rhéo-réacteur. Celui-ci a été conçu pour effectuer les opérations de foisonnement et de congélation et permettre le suivi rhéologique *in situ* des produits lorsqu'ils sont transformés. Le foisonnement est également étudié visuellement.

Parallèlement, l'émulsion des globules gras a été étudiée en termes de tailles de particules. Son implication dans la structure, la texture et l'appréciation sensorielle des crèmes glacées est discutée.

Nous avons analysé l'effet des stabilisants (gomme guar et gomme xanthane) et des émulsifiants (Tween 80 et monoglycérides) ainsi que des conditions opératoires sur la rhéologie, la structure et la qualité des mix, des mix foisonnés et des crèmes glacées.

Les stabilisants déterminent en grande partie les propriétés rhéologiques des produits, alors que les émulsifiants sont impliqués surtout dans la déstabilisation de l'émulsion de globules gras qui se produit durant la congélation.

---

## EFFECTS OF FORMULATION AND OF FOAMING AND FREEZING CONDITIONS ON THE RHEOLOGY AND STRUCTURE OF ICE CREAM.

### ABSTRACT

Ice cream benefits from consumer's acceptance thanks to their unique texture, which is the image of a complex structure where coexist ice crystals, air bubbles, an emulsion of fat globules, and a concentrated solution of sugars, proteins and stabilisers. This structure is built up during the two key operations of the fabrication process, namely foaming and freezing, which are studied separately, in a specific device called rheo-reactor. It was conceived to carry out the foaming and freezing steps and to allow an *in situ* rheological follow-up while products are transformed. Foaming is also studied visually.

In parallel, fat globule emulsion was studied in terms of particle sizes. Its participation in structure, texture, and sensory properties of different formulations of ice cream is discussed.

We analysed the effect of the amount and the nature of stabilisers (guar gum and xanthan gum) and emulsifiers (Tween 80 and monoglycerides), as well as the processing conditions on rheology, structure and quality of the mix, the aerated mix and the ice cream.

Stabilisers determine principally rheological properties of products, while emulsifiers are more involved in the destabilisation of the fat globule emulsion taking place during freezing.

---

**DISCIPLINE:** Génie des Procédés.

**MOTS-CLÉS:** Crème glacée, rhéologie, foisonnement, congélation, stabilisants, émulsifiants.

---

**Centre de Génie Chimique des Milieux Rhéologiquement Complexes – GEMICO**  
1, rue Grandville – BP 451 , 54001 Nancy Cedex, France.