

Impact du procédé de lyophilisation sur la qualité des fraises

Impacto del proceso de liofilización en la calidad de las fresas

The impact of freeze-drying on strawberry quality

Mahacine Amrani¹ y Jamal Brigui²

RÉSUMÉ

Ce travail expose l'analyse et la modélisation de la cinétique de dessiccation des fraises entières et par tranches au cours du procédé de la lyophilisation. Un lyophilisateur Virtis 35L Gardiner a été utilisé. La lyophilisation a été réalisée à différentes températures de la plaque chauffante et pour différentes épaisseurs du produit. Il a été observé que l'accroissement de la température de la plaque chauffante de 30 à 70°C en cours de lyophilisation a permis de réduire la durée de ce procédé de 48h à 36h dans le cas de fraises entières et de 12h à 8h dans le cas des tranches, pour obtenir des produits secs stables. L'étude d'impact des différents paramètres de lyophilisation des fraises, a démontré que la température a une incidence importante sur la réduction de la durée du procédé. Cela a pour effet d'abaisser le coût du procédé tout en préservant la qualité du fruit sec, ouvrant ainsi le champ à l'application de cette technologie au traitement de denrées nouvelles.

Mots clefs: modélisation, lyophilisation, fraises, impact, qualité.

RESUMEN

Este trabajo expone el análisis y la modelación cinética de la deshidratación de las fresas enteras y por secciones, durante el proceso de la liofilización. Fue utilizado un liofilizador *Virtis 35L Gardiner*. La liofilización se realizó a varias temperaturas de la plancha y para varios gruesos de producto, observándose que el aumento en la temperatura del plato de 30 a 70°C en el curso de la liofilización reduce la duración de este proceso en el caso de las fresas enteras de 48h a 36h y de 12h a 8h en el caso de las secciones, para obtener productos secos estables. El estudio del impacto de diferentes parámetros de la liofilización de las fresas demuestra que la temperatura tiene una incidencia importante en la reducción de la duración del proceso. Esto hace bajar los costos del proceso mientras se preserva la calidad de la fruta seca, abriendo así con el uso de esta tecnología el campo en el tratamiento de los productos alimenticios nuevos.

Palabras clave: modelado, liofilización, fresas, impacto, calidad.

ABSTRACT

This work analyses and models the dehydration kinetics for whole and sliced strawberries during freeze-drying. A *Virtis 35L Gardiner* lyophiliser was used. Freeze-drying was carried out at various hotplate temperatures and several product thicknesses. It was observed that increasing hotplate temperature from 30°C to 70°C during the course of freeze-drying led to reducing the process from 48h to 36h for whole strawberries and from 12h to 8h for the slices, stable dry products being obtained. Studying several strawberry freeze-drying parameters showed that temperature has an important effect on reducing the process' duration. It lowers the process' cost whilst preserving dry fruit quality, thereby opening up the field by applying this technology to treating new food products.

Keywords: modelling, freeze-drying, strawberry, impact, quality.

Recibido: enero 24 de 2007

Aceptado : julio 3 de 2007

¹ Ingeniero especializado en procesos industriales, Ecole Mohammadia d'Ingénieurs de Rabat, Marruecos. Participante, numerosos proyectos relacionados con Ingeniería Aplicada a los Procesos Industriales. Profesor, Ingeniería Aplicada y Procesamiento de Señales, Faculté des Sciences & Techniques de Tanger. Curso de Procesos Industriales y Procesamiento de Señales - estudiantes de la maestría en Ingeniería Química, Faculté des Sciences & Techniques de Tanger, Université Abdelmalek Essaadi, Tanger, Marruecos. amrani.mahacine@menara.ma, mahacine.amrani@gmail.com

² PhD, en Ciencias de los Materiales Macromoleculares, Facultad de Ciencias de Tetuán, Marruecos. Doctorado, en Ciencias de los Materiales Macromoleculares, Facultad de Ciencias y Técnicas de Saint-Etienne, Francia. Profesor de Enseñanza Superior, Faculté des Sciences & Techniques de Tanger, Université Abdelmalek Essaadi, Tanger, Marruecos. jamalbrigui@yahoo.fr

Introduction

Parmi les méthodes de séchage modernes, la lyophilisation est un procédé de déshydratation à température suffisamment basse qui offre des produits déshydratés de haute qualité et permet une meilleure consommation des constituants de base des produits (Genin et René, 1995; Irzyniec *et al.*, 1995; Wolff et Gibert, 1990). La lyophilisation est un processus de déshydratation qui consiste en l'élimination de l'eau par sublimation. Le principal avantage de cette technique est la qualité supérieure du produit fini. Toutefois, vu le coût du procédé, la lyophilisation reste généralement réservée aux produits à haute valeur ajoutée tels que les produits pharmaceutiques, aliments pour bébés et certains fruits et épices. Une des causes de ce coût élevé est la longue durée du procédé. En effet, la basse pression du procédé et la faible conductivité des produits lyophilisés (due à la texture poreuse) affectent d'une manière significative et négative les transferts de chaleur et de matière et par conséquent la durée de l'opération de déshydratation. Pour contrecarrer cette contrainte majeure et comprendre davantage les détails de la lyophilisation, plusieurs études à l'échelle du laboratoire et à l'échelle pilote ont été réalisées (Wolff et Gibert, 1998 ; Liapis *et al.*, 1996). Avec le développement technologique, les techniques de simulation sont de plus en plus utilisées comme moyen préliminaire pour l'évaluation de la lyophilisation. Dans la littérature, on trouve plusieurs modèles théoriques s'intéressant aux phénomènes de transferts de chaleur et de matière durant la lyophilisation. Toutefois, certains d'entre eux utilisent des paramètres d'ajustement pour valider leurs simulations avec des données expérimentales (Millman *et al.*, 1985). La diminution du coût de la lyophilisation passe ipso facto par une réduction du temps de l'opération. Pour atteindre cet objectif, la compréhension approfondie du transfert simultané de la chaleur et de la matière s'avère une condition sine qua none. Une application a été réalisée sur des fraises afin d'en évaluer certains critères d'analyse qualitative, et ce en complément à d'autres études sur le même produit (Amrani, 2006).

Méthodologie

Descriptif du lyophilisateur

Le lyophilisateur (Figure 1) est composé de trois principales composantes. Un système de chauffage représenté par des plaques métalliques qui assurent le contrôle de la température à l'intérieur de l'échantillon.

Une pompe pour assurer le vide à l'intérieur de l'enceinte étanche et un condenseur qui constitue le piège pour la vapeur éliminée. L'échantillon à lyophiliser est placé entre les deux plaques métalliques (Figure 2). Le transfert de chaleur se fait par rayonnement (plaque supérieure) et par conduction (plaque inférieure). Pour le transfert de matière, il se fait par sublimation de la glace (pendant la première phase de la lyophilisation) et par désorption de la vapeur (pendant la deuxième phase de la lyophilisation). Sous l'effet

du vide, la vapeur quitte la matrice et se trouve ainsi piégée au niveau du condenseur.

Figure 1. Descriptif d'un lyophilisateur}

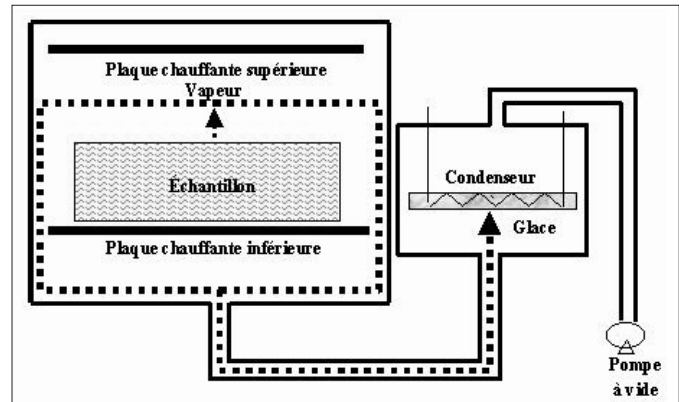
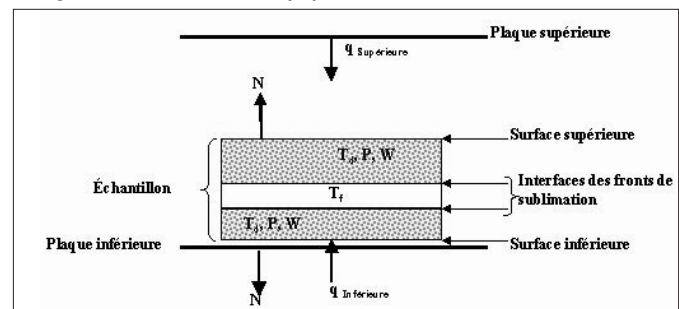


Figure 2. Procédé de la lyophilisation



Mise en équation de la modélisation

Le transfert de chaleur et de matière est unidirectionnel (Figure 3). Le mouvement du front de sublimation se fait en parallèle par rapport à la base de l'échantillon. L'épaisseur du front est infinitésimale et la concentration de la vapeur d'eau y est en ce point en équilibre avec la glace. L'échantillon ne change pas de volume. Le modèle physique est symétrique et ne tient pas compte du phénomène de désorption. En supposant le modèle symétrique, l'analyse concernera uniquement la moitié de l'épaisseur. Les bilans de chaleur et de matière concerneront à juste titre les zones respectivement sèche et congelée. Les équations décrivant le système physique, dans le volume de contrôle (Figure 4) sont les suivantes :

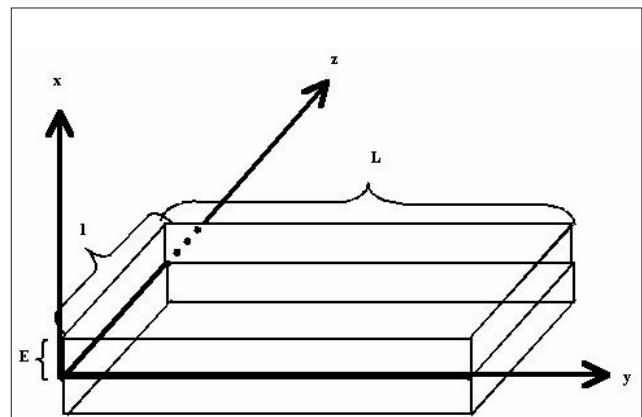


Figure 3. Transfert de chaleur unidirectionnel

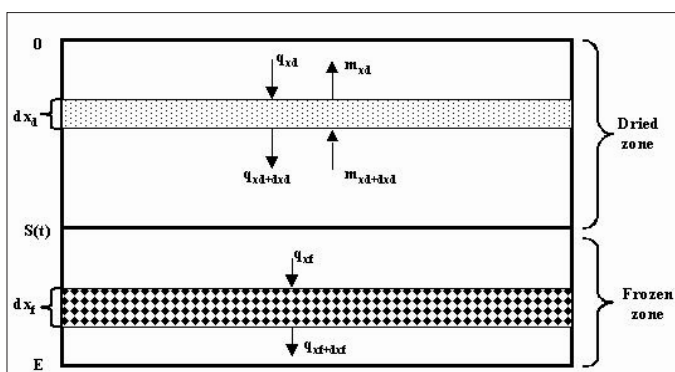


Figure 4. Système de mise en équation

Zone sèche

$$\left[\begin{array}{c} \text{Energie reçue} \\ \text{par conduction} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{c} \text{Energie transmise} \\ \text{par conduction} \end{array} \right] = \left[\begin{array}{c} \text{Energie} \\ \text{accumulée} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{c} \text{Energie transmise} \\ \text{au flux de vapeur} \end{array} \right]$$

(a) Bilan de chaleur

(b) Bilan de matière :

$$(\text{Vapeur sortante}) - (\text{Vapeur entrante}) = -(\text{Vapeur accumulée})$$

La formulation mathématique de ces deux bilans permet d'exprimer la température et la pression de vapeur sous forme d'équations différentielles.

Pour le profil de température nous avons les expressions suivantes :

$$\frac{\partial T_d}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\varphi_1 \frac{\partial T_d}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial x} \left(\varphi_2 \frac{\partial T_v}{\partial x} \right) \quad (1)$$

$$\text{avec et } \varphi_1 = \frac{k_d}{C_{p_d} \rho_d} \quad \varphi_2 = \frac{P_{er} C_{p_v}}{C_{p_d} \rho_d}$$

Pour le profil de pression nous avons également :

$$\frac{\partial P_v}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\beta_1 \frac{\partial P_v}{\partial x} \right) + \beta_2 \frac{\partial T_d}{\partial t} \quad (2)$$

$$\text{avec } \beta_1 = \frac{P_{er} R}{M E} \quad \text{et } \beta_2 = \frac{P_v}{T_d} \quad P_{er} \text{ est la perméabilité } P_{er}$$

(Liapis and Litchfield, 1979) :

$$P_{er} = \frac{M}{RT} \frac{(C_2 D_{AB} Kn)}{(C_2 D_{AB} + Kn(P_T - P_v))} \quad (3)$$

$$\text{avec } , Kn = \frac{2}{3} \sqrt{\frac{8M}{\pi RT_d}} r \quad D_{AB} = 1.1610^{-4} T^{1.75}$$

(Simatos et al., 1974)

Zone congelée

Dans la zone congelée, il s'agit uniquement de transfert de chaleur :

$$\left[\begin{array}{c} \text{Energie reçue} \\ \text{par conduction} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{c} \text{Energie transmise} \\ \text{par conduction} \end{array} \right] = \left[\begin{array}{c} \text{Energie} \\ \text{accumulée} \end{array} \right]$$

Ainsi, le profil de température est donné par l'équation différentielle suivante :

$$\frac{\partial T_f}{\partial t} = \frac{\partial T_f}{\partial x} \left(\omega \frac{\partial T_f}{\partial x} \right) \quad (4)$$

$$\text{avec } \omega = \frac{k_f}{C_{p_f} \rho_f}$$

En considérant l'hypothèse de symétrie, le flux de chaleur au centre de la matrice est nul. À la surface, deux coefficients de transfert de chaleur ont été considérés : le coefficient de transfert représentant la radiation et le coefficient de transfert expérimental (Wang et Shi, 1997, 1998).

Pour le transfert de masse, un coefficient de résistance dû à la convection h_p , qui dépend de la pression totale (Lombraña et Izgara, 1996) est considéré.

À la surface matérialisée par $x = 0$ la température est donnée par :

$$k_d \frac{\partial T_d}{\partial x} = -h_r (T_\infty - T_d(0, t)) \quad (5)$$

La pression s'exprime par :

$$P_{er} \frac{\partial P_v}{\partial x} = -h_p (P_\infty - P_v(0, t)) \quad (6)$$

Dans le cas de la radiation pure, le coefficient de transfert de chaleur h_r peut être déduit de l'expression théorique suivante :

$$h_r = \sigma F (T_\infty^2 + T_d^2(0, t)) (T_\infty + T_d(0, t)) \quad (7)$$

À l'interface matérialisée par $x = S(t)$ l'enthalpie de sublimation est donnée par :

$$\Delta H_{sub} m_{sub} = -k_d \frac{\partial T_d}{\partial x} \Big|_s + -k_f \frac{\partial T_f}{\partial x} \Big|_s \quad (8)$$

$$\text{avec } m_{sub} = \rho_f WC FF \frac{dS}{dt}$$

À l'interface, il y a une continuité de la température. Ainsi : $T_{d|_s}(t) = T_{f|_s}(t)$. L'utilisation de l'équation de Clapeyron permet de déterminer l'équilibre thermodynamique à l'interface et par conséquent de déduire la relation existant entre la température et la pression de vapeur $P_{v|_s}(t) = e^{\frac{A+B}{T|_s(t)}}$.

À $x = E$ (centre) $\frac{\partial T_f}{\partial x} = 0$. Les conditions initiales sont :

$$0 \leq x \leq E \quad T(x, 0) = T_{ini} \quad \text{Pour } 0 \leq x \leq S(0), P(x, 0) = P_{ini}$$

Calcul de la quantité d'eau restante dans la matrice

Soit X_0 l'eau initiale : $X_0 = WC \rho_f V_T$

Soit $m_{sub}(t)$ la masse d'eau sublimée à l'instant t :

$$m_{sub}(t) = \rho_f WC FF ILS(t)$$

Soit X_r l'eau restante à l'instant t :

$$X_r(t) = WC \rho_f LI(E - FF S(t))$$

L'évolution de la quantité d'eau restante est exprimée par rapport à l'eau initialement contenue dans la matrice par le rapport :

$$\frac{X_r(t)}{X_0} = 100 \left(1 - \frac{S(t)}{E} FF \right)$$

Application à l'analyse des fraises

Toutes les expériences de lyophilisation ont été réalisées dans un lyophilisateur de laboratoire, Virtis, Freeze Mobile 35 L Gardiner N.Y (Figure 5), muni d'un condenseur à basse température (-90 °C) qui permet de piéger la vapeur d'eau s'échappant du produit au cours de la lyophilisation.

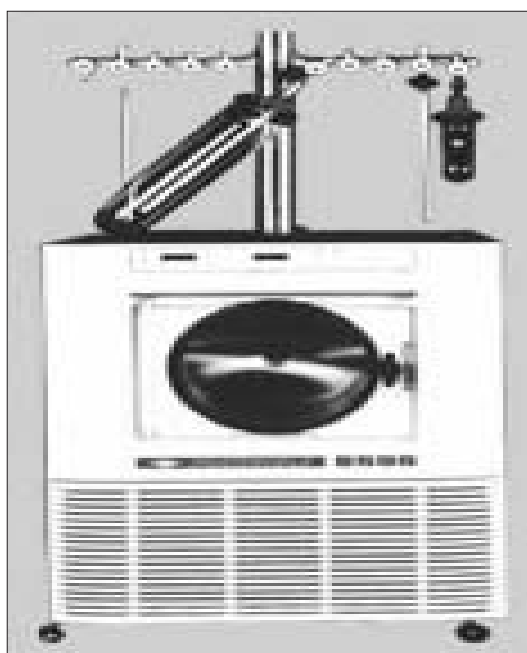


Figure 5. Lyophilisateur Virtis Freeze Mobile 35L Gardiner

Une pompe à vide permet d'abaisser la pression totale de l'enceinte jusqu'à zéro *mtorr* (approximativement). Le lyophilisateur Virtis comprend aussi une chambre de lyophilisation supérieure en acier inoxydable hermétiquement fermée par une porte en plexiglas, avec deux tablettes permettant d'effectuer des expériences à différentes températures pendant une durée de temps définie (la température des tablettes peut varier de -50 °C à +70 °C), et 12 valves à l'extérieur de la chambre pouvant s'attacher à des bouteilles en verre. Les valves sont connectées avec la pompe à

vide, qui permet d'augmenter le vide dans les bouteilles à la même valeur que celle de l'intérieur du lyophilisateur. Deux épaisseurs (5 mm et 10 mm) de fraises ont été utilisées pour la validation expérimentale de la modélisation. Les échantillons étaient congelés à -40 °C, puis lyophilisés sous vide. La température de la plaque était maintenue à -40 °C au départ et le chauffage commençait lorsque le vide atteignait environ 10 *mtorr*. Ainsi, la cinétique de la lyophilisation était réalisée en suivant l'évolution de la quantité d'eau éliminée en fonction du temps. Le ratio utilisé pour la comparaison des données expérimentales comparativement à la simulation était le rapport : $\frac{X_r(t)}{X_0}$. Les Figures 6 et 7 montrent la comparaison entre les résultats expérimentaux de la lyophilisation des fraises en tranches et entières. Cette comparaison concerne la quantité d'eau restante par rapport à la quantité initiale dans les échantillons de fraises en fonction du temps de la lyophilisation et de la température.

L'étude des différents paramètres de lyophilisation des fraises, a démontré que la température a un impact important sur la réduction de la durée du procédé. Cela a pour effet d'abaisser le coût du procédé tout en préservant la qualité du fruit sec, ouvrant ainsi le champ à l'application de cette technologie au traitement de denrées nouvelles. Nous pouvons également affirmer que l'élévation de la température de lyophilisation des fraises jusqu'à 70 °C n'affecte pas la couleur et le volume du produit sec. Toutefois, le risque d'affaissement dans la structure poreuse du produit augmente au delà de 50 °C. Par conséquent la température de lyophilisation a un effet important sur la conservation de la qualité du produit lyophilisé au cours de son entreposage. Les températures de lyophilisation inférieures à 50 °C et un entreposage à la température de réfrigération offrent des produits de meilleure qualité.

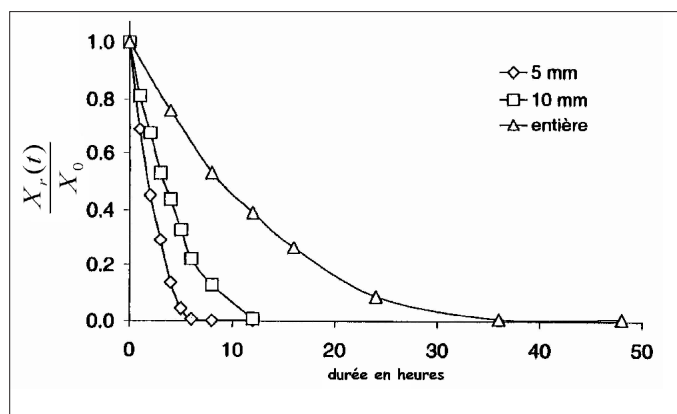


Figure 6. Courbes de déshydratation de la fraise entière en tranche de 10 mm et en tranches de 5 mm au cours de la lyophilisation à température ambiante. X_0 est la teneur en eau initiale qui correspond à l'état frais, et X_r est la teneur en eau finale qui correspond à l'état lyophilisé

Conclusions

La cinétique de dessiccation des fraises entières et en tranches au cours du procédé de lyophilisation a été étudié. La

lyophilisation des fraises a été aussi réalisée à différentes températures de la plaque chauffante et pour différentes épaisseurs afin d'étudier leurs impacts sur la qualité du produit sec. Il a été observé que l'accroissement de la température de la plaque chauffante de 30 à 70°C en cours de lyophilisation a permis de réduire la durée de ce procédé de 48h à 36h dans le cas de fraises entières et de 12h à 8h dans le cas des tranches, pour obtenir des produits secs stables. La mesure de la capacité des fraises lyophilisées à se réhydrater serait aussi nécessaire afin de déterminer l'impact des températures élevées sur la réhydratation des fraises non affaissées.

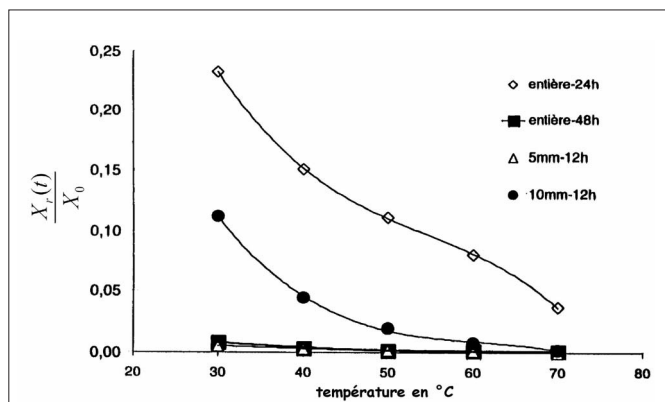


Figure 7. Effet de la température de la plaque chauffante sur la teneur en eau résiduelle des fraises lyophilisées entières et à différentes épaisseurs et durées

Nomenclature utilisée

- ρ : masse volumique
 σ : constante de Stephan-Boltzmann
 ΔH : chaleur latente
 C_1 : constante de Knudsen
 C_p : chaleur spécifique
 C_2 : constante adimensionnelle
 E : demi-épaisseur
 F : fraction congelée de l'eau
 h_p : coefficient de transfert de masse
 h_T : coefficient de transfert de chaleur
 L : longueur
 l : largeur
 M : poids moléculaire
 m : flux de vapeur
 P : pression
 R : constante des gaz parfaits

- P_{er} : perméabilité
 x : portion dans l'espace
 q : flux de chaleur
 WC : teneur en eau initiale (kg d'eau par kg produit frais)
 r : rayon des pores de la zone sèche
 s : position de l'interface
 T : température t : temps
 v : volume
 k : conductivité thermique
 X : quantité d'eau
 ∞ conditions extérieures à l'échantillon
 0 initiale
 d sèche f congelée r restant
 V vapeur
 sat saturation sub sublimation T total

Bibliographie

- Amrani, M., Contribution du procédé ionisation-réfrigération à l'accroissement de la durée de conservation des fraises., Revue Procédés Biologiques et Alimentaires, sous presse, ISSN 1728-9890. <http://spip.cm.refer.org/pba/>, N°4, 2006.
- Liapis, A.I., Pikal, M.J. and Bruttini, R., Research and development needs and opportunities in freeze-drying., Drying Technology, Vol. 14, No. 6, 1995, pp. 1265-1300.
- Liapis, A.I. and Litchfield, R. J., Optimal Control of Freeze dryer-I., Chemical Engineering Science, Vol. 34, No. 7, 1979, pp. 975-981.
- Lombraña, J.I. and Izkara, J., Experimental Estimation of Effective Transport Coefficients in Freeze Drying for Simulations and Optimization Purposes., Drying Technology, Vol. 4, 3&4, 1996, pp. 743-763.
- Millman, M.J., Liapis, I.A. and Marchello, J.M., An Analysis of Lyophilization Process Using a Sorption-Sublimation Model and Various Operational Policies., AIChE Journal, Vol. 31, No. 10, 1985, pp. 1594-1604.
- Simatos, D., Blond, G., Dauvois, P. and Sauvageot, F., La lyophilisation : Principes et Applications., Collection de l'Association Nationale de la Recherche Technique, Paris, 1974, pp. 349-358.
- Wang, Z.H. and Shi, M.H., Numerical Study on Sublimation Condensation Phenomena During Microwave Freeze Drying., Chemical Engineering Science, Vol. 53, No. 18, 1998, pp. 3189-3197.
- Wang, Z.H. and Shi, M.H., Effects of Heating Methods on Vacuum Freeze drying., Drying Technology, Vol. 15, No. 5, 1997, pp. 1475-1498.
- Wolff, E. and Gibert, H., Développements Technologiques Nouveaux en Lyophilisation., Journal of Food Engineering, Vol. 8, 1998, pp. 91-108.