

INSTITUT SCIENTIFIQUE et TECHNIQUE
des PECHES MARITIMES

CONGELATION des PRODUITS MARINS à l'AIDE
du DICHLORODIFLUOROMETHANE

par J.R. CREPEY
Directeur de Recherches
Chef du Département Technologie

(Convention D.G.R.S.T. 68-01-484)

TABLE des MATIERES

<u>INTRODUCTION</u>	p. 1
<u>I - DEROULEMENT des ETUDES et TRAVAUX</u>	p. 2 et 3
1. DESCRIPTION des DIVERSES PHASES d'EXECUTION	
2. EQUIPE de RECHERCHE	
<u>II - BILAN PROVISoire</u>	p. 4 à 16
1. APPAREILLAGE	
1.1. Description de l'installation	
1.2. Fonctionnement de l'installation	
2. EXPOSE des TRAVAUX	
2.1. Mise au point de l'installation	
2.2. Conditions d'expériences	
2.3. Recherches entreprises	
3. RESULTATS EXPERIMENTAUX	
3.1. Performances thermiques du procédé	
3.1.1. Durée de congélation de modules cylindriques traités par immer- sion dans le R.12	
3.1.2. Comparaison avec d'autres modes de congélation	
3.1.3. Résultats expérimentaux relatifs à la comparaison entre l'aspersion et l'immersion dans le R.12	
3.1.4. Application aux poissons	
3.2. Microstructure	
3.2.1. Relation entre la vitesse de refroidissement des produits et la microstructure	
3.2.2. Comparaison entre les modes de congélation	
3.2.3. Hétérogénéité de structure	
3.2.4. Comparaison entre l'aspersion et l'immersion	
3.3. Evaluation de la qualité	
3.3.1. Microstructure	
3.3.2. Qualité du poisson	
3.4. Evaluation des quantités de résidus	
<u>III - CONCLUSIONS PROVISoires</u>	p. 17
<u>FIGURES</u>	

I N T R O D U C T I O N

Les conditions de la congélation, en particulier le passage de 0°C à -10°C influent sur la qualité des produits traités. Il est reconnu qu'une congélation trop lente provoque des effets indésirables alors qu'une plus grande rapidité peut préserver la texture des tissus.

La vitesse de congélation est d'autant plus grande que les échanges thermiques entre le produit à congeler et le médium réfrigérant sont meilleurs. En principe le résultat optimum est obtenu lorsque le transfert de chaleur s'effectue avec changement d'état du fluide utilisé.

Le R.12, dont la température d'ébullition est relativement élevée (-30°C) à pression normale, possède une chaleur latente de vaporisation (40 k cal/kg) voisine de celle de l'azote liquide (47 k cal/kg). Il permet la congélation par immersion, aspersion ou combinaison des deux, et présente par rapport aux fluides cryogéniques l'avantage d'être récupérable par condensation à l'aide d'un système frigorifique classique.

La présente convention a principalement pour objet :

- 1/ d'analyser les performances thermiques du système, parallèlement aux procédés existants,
- 2/ de tester la qualité obtenue comparativement à celle des produits traités par les autres méthodes,
- 3/ de vérifier la présence éventuelle de résidus de R.12 dans la chair des produits marins congelés en l'état sans protection particulière,
- 4/ de définir un congélateur adapté aux besoins de l'industrie et de la pêche française.

I - DEROULEMENT des ETUDES et TRAVAUX

1. DESCRIPTION des DIVERSES PHASES d'EXECUTION

1.1 L'opportunité d'une étude sur la congélation des produits marins par immersion dans le R.12 est apparue lors des travaux relatifs à l'utilisation de l'azote liquide (Convention D.G.R.S.T. 68-01-484).

Il avait semblé, en effet, que malgré des résultats assez satisfaisants, l'azote ne pouvait techniquement et économiquement s'employer indifféremment dans tous les cas.

C'est pourquoi une collaboration fut établie avec une entreprise productrice de R.12 (la Société UGINE KUHLMANN), elle-même intéressée à la réalisation de certaines expérimentations.

1.2 Dans un premier temps, un prototype d'essais, permettant les diverses combinaisons (aspersion et immersion) fut mis à l'étude (fin 1972), et concurremment l'I.S.T.P.M. présentait à la D.G.R.S.T. un projet de Convention de Recherche.

1.3 La construction des divers éléments du congélateur était lancée par la Société UGINE KUHLMANN dans le courant du premier semestre 1973.

1.4 La confection du prototype ayant demandé plus de temps qu'initialement prévu, le montage ne fut terminé qu'à la fin du premier trimestre 1974 et les premiers essais de fonctionnement mécanique et thermique de l'appareil n'intervinrent qu'à la fin du mois de mai de cette même année.

Compte tenu des impératifs de personnel et d'approvisionnement en R.12, comme en poisson, ainsi que des incidents mécaniques survenus, les premières congélations expérimentales ne commencèrent véritablement que le 1er octobre 1974.

Malheureusement les essais, bien que suivis régulièrement, ne purent se dérouler normalement comme prévu et ceci jusqu'au 1er mai 1975, en raison du départ, le 30 septembre 1974, de deux des principaux chercheurs directement liés aux travaux de la Convention (l'ingénieur chargé de la direction des études relatives au R.12 et le titulaire du laboratoire d'histologie).

1.5 Les premières opérations portèrent sur les performances thermiques de l'appareil et, conjointement, dès que cela a été possible, sur la qualité physique des produits traités (microstructure).

1.6 Parallèlement aux mesures thermiques, des essais de qualité furent réalisés comparativement avec les autres méthodes de congélation (air, armoire à contact, azote).

1.7 La recherche des résidus éventuels dans la chair des produits congelés a été entreprise dès que le laboratoire spécialisé dans le domaine (M. ALZIEU) s'est trouvé en mesure de le faire.

Les premiers résultats, portant sur des échantillons congelés spécialement à cet effet, ne nous sont parvenus que le 24 juillet 1975.

2. EQUIPE de RECHERCHE

Le personnel, employé partiellement ou en totalité aux travaux relatifs à la Convention, était composé de :

<u>M. DANDEC M.</u>	chercheur stagiaire	plein temps <u>du 1er janv.1974 au 31 déc.1974</u>
M. CORBIC	ingénieur de recherches	partiellement jusqu'au 30 sept.1974
M. COUDERC	chercheur stagiaire	partiellement jusqu'au 30 sept.1974
<u>Melle HADJADJ A.</u>	attaché de recherches	plein temps <u>à partir du 1er fév. 1975</u>
M. BECEL Ph.	ingénieur de recherches	partiellement depuis mai 1975

II - BILAN PROVISOIRE

1. APPAREILLAGE

1.1 Description de l'installation (voir fig. 1)

L'installation de congélation, de grandes dimensions, comprend trois circuits bien distincts, reliés entre eux par l'intermédiaire de deux échangeurs thermiques; l'ensemble est lui-même thermiquement isolé par de la mousse de polyuréthane injectée.

Un groupe frigorifique de forte puissance (25 000 fg/h) à deux étages de compression, utilisant le R.22 à la température d'évaporation de -45°C , refroidit jusqu'à -43°C une "saumure" (R.11) véhiculée par une pompe dans un circuit en boucle. Cette saumure est chargée d'assurer dans un second échangeur thermique la condensation des vapeurs de R.12 provenant du traitement des produits, ou de la mise en froid du fluide lui-même.

Comme il importe de ne mettre en contact avec les produits alimentaires que du R.12 d'une grande pureté, deux réservoirs de stockage ont été prévus afin de pouvoir isoler en fin de congélation le fluide dans lequel certains éléments constitutifs des produits traités auraient pu se dissoudre. Pour la même raison l'ensemble du troisième circuit, dans lequel circule le fluide de traitement, est construit en acier inoxydable.

La cuve de congélation, dans laquelle des supports de hauteur variable peuvent accueillir trois paniers d'une contenance respective de 30 kg, permet de procéder à l'immersion ou à l'aspersion des produits, ou à une combinaison des deux modes de traitement. En outre, des hublots qui complète un éclairage intérieur de la cuve, permettent de surveiller le déroulement du processus.

1.2 Fonctionnement de l'installation

La congélation s'effectuant à la pression atmosphérique, il convient avant tout de refroidir le R.12 contenu dans le réservoir de stockage n° 2 (RS_2) afin de pouvoir procéder au remplissage de la cuve sans perte de fréon.

Dès que la pression du RS_2 a atteint la pression atmosphérique,

on peut procéder à la mise en froid de la cuve de congélation, puis à l'introduction des produits qui sont alors immergés ou aspergés, selon le processus de congélation choisi. En cours ou en fin de congélation, une pompe permet de vidanger la cuve dont le contenu est transféré dans le réservoir de stockage n° 1.

2. EXPOSE des TRAVAUX

2.1. Mise au point de l'installation

Dans la première phase des opérations, la principale activité du laboratoire a été de suivre le montage, puis la mise au point de l'appareil et de participer avec les ingénieurs et techniciens de la Société UGINE KUHLMANN aux essais mécaniques et thermiques pour définir les performances du congélateur.

2.2 Conditions d'expériences

Dès que le congélateur s'est trouvé en état de fonctionner normalement le laboratoire a entrepris des mesures thermiques en utilisant des modèles, des poissons entiers, des filets individuels ou des blocs de filets.

L'emploi de modèles favorise une meilleure interprétation des phénomènes et permet la reproduction des mesures en limitant les causes d'erreurs.

Le choix des modèles a été guidé par la morphologie des espèces étudiées. Dans un premier temps le laboratoire a travaillé avec des cylindres en aluminium de 110 mm de diamètre, puis des cylindres en cuivre de 42 mm, 63 mm, 110 et 125 mm.

D'autre part, afin de tenter d'établir une comparaison entre l'immersion simple et l'aspersion, et de pouvoir mettre en évidence les avantages éventuels de l'une ou de l'autre méthode, des mesures ont été faites avec des cylindres en PVC de 100 mm de diamètre.

Dans toute la mesure du possible les divers essais ont été réalisés dans des conditions comparables, en utilisant le matériel suivant :

- le congélateur au R.12,
- une cellule de congélation fonctionnant avec de l'azote li-

- guide entre -80°C et -180°C (convection forcée d'un brouillard d'azote -vitesse de circulation réglable de 2 à 12 m/seconde),
- un tunnel à ventilation forcée réglé à -40°C ,
- une armoire à contact classique à -40°C .

2.3. Recherches entreprises

Compte tenu du programme envisagé et des divers retards accumulés par suite des difficultés de mise au point du prototype, des incidents mécaniques et des vacances de personnel, les investigations ont porté sur :

- la détermination de la vitesse de congélation selon certaines épaisseurs et la morphologie des diverses espèces,
- la comparaison entre l'immersion et l'aspersion,
- l'incidence de la vitesse de congélation sur la microstructure des produits traités,
- la qualité organoleptique des espèces traitées,
- la présence de résidus dans les chairs.

3. RESULTATS EXPERIMENTAUX

3.1. Performances thermiques du procédé de congélation au contact direct du R.12

Les mesures de températures ont été effectuées à l'aide de thermocouples soit sur des poissons ou des filets de poissons, soit sur des modules cylindriques de différentes tailles. Ces modules constitués par des tubes de cuivre ou d'aluminium sont remplis de filets de poissons dans lesquels on dispose les sondes. Les deux extrémités du tube sont fermées afin d'éviter les infiltrations de R.12; elles sont de plus thermiquement isolées par des bouchons de polystyrène expansé.

Si l'on considère que l'influence des extrémités est négligeable le front de congélation affecte alors, théoriquement, la forme d'un cylindre de même axe que le module.

Sur le plan de l'analyse thermique, l'utilisation de tels modules offre, par rapport à celle des poissons entiers, le double avantage

de présenter d'une part une forme géométrique simple et indéformable et d'assurer d'autre part une localisation plus précise des thermocouples. C'est la raison pour laquelle la plupart des résultats présentés dans ce paragraphe ont été obtenus à partir de cylindres, les résultats relatifs à la congélation des poissons n'étant fournis qu'à titre indicatif ou de comparaison.

3.1.1. Durée de congélation de modules cylindriques traités par immersion dans le R.12 (Fig. 2)

Nous avons congelé des modules cylindriques de diamètres différents (de 32 à 125 mm) afin d'obtenir des durées de congélation dans la gamme de taille des poissons ronds couramment congelés dans la pratique industrielle, par contre les modules représentatifs de poissons plats n'ont pas encore été expérimentés.

La température initiale, homogène à l'intérieur des cylindres, variait suivant les modules de +4°C à +5°C. Il faut également préciser que les résultats regroupés dans le tableau I concernent uniquement les temps de congélation "à coeur".

Diamètre du cylindre (mm)	Durée du palier de congélation (mn)	Passage de 0°C à -20°C (mn)	Passage de +5°C à -20°C (mn)
32	2	5	6
42	3	9	13
63	9	16	29
110	39	47	97
125	44	55	133

Tableau I : Temps d'arrêt thermique et temps de congélation en fonction du diamètre des cylindres.

On observe une croissance très rapide des temps de congélation en fonction du diamètre des cylindres (voir fig. 3). En effet, lorsque l'épaisseur du module augmente, la valeur du coefficient global d'échange thermique dépend beaucoup plus de la conductibilité thermique du produit que de la convection, dont l'action reste limitée à la zone périphérique de ce dernier. L'écart de température entre le coeur du module et le R.12 étant relativement peu important (35°C en ce qui nous concerne), l'échange de chaleur tend alors à se réduire.

3.1.2. Comparaison avec d'autres modes de congélation

Le laboratoire n'étant pas actuellement équipé d'un congélateur à saumure, et les appareils à plaques se prêtant mal au traitement des modules, nous avons testé les performances thermiques du procédé de congélation par immersion dans le R.12 par rapport à celles des deux autres types de congélateurs dont dispose le laboratoire, à savoir :

- une cellule de congélation à azote liquide,
- un tunnel de congélation classique à -40°C.

Pour ce faire nous avons utilisé un module cylindrique en aluminium, du type précédemment décrit et d'un diamètre de 110 mm. Les relevés de température, effectués à différentes profondeurs, sont reportés sur les figures 4, 5 et 6. Les durées des paliers de congélation sont regroupées dans le tableau II

Profondeur de la sonde (cm)	Mode de congélation		
	R.12	N ₂ liquide	Air à -40°C
1,5	10	11	72
2,5	12	12	96
5,5	39	21	148

Tableau II - Durée des paliers de congélation (en mn)

On observe que sur des épaisseurs moyennes, les vitesses de refroidissement assurées par l'azote et le R.12 sont sensiblement égales

l'avantage allant même au R.12 sur de très faibles épaisseurs. En revanche sur de plus grandes épaisseurs le fossé se creuse entre l'azote et le R.12 ce dernier assurant toutefois des temps de refroidissement bien inférieurs à ceux que l'on obtient dans l'air à -40°C .

En effet, lorsque l'on travaille sur de faibles épaisseurs, la convection influe fortement sur la valeur globale du transfert de chaleur. Or, la valeur du coefficient de convection dépend beaucoup plus de la nature de la convection considérée que de l'écart des températures mises en jeu. C'est ce qui explique que les temps de refroidissement soient, dans ce cas, sensiblement égaux. Par contre, pour de plus grandes épaisseurs, la conduction thermique devient peu à peu le facteur prépondérant du transfert de chaleur et l'écart de température joue alors un rôle beaucoup plus important, c'est pourquoi le R.12 se trouve désavantagé par rapport à l'azote.

3.1.3. Résultats expérimentaux relatifs à la comparaison entre l'aspersion et l'immersion dans le R.12

La congélation par immersion dans le R.12 entraîne la formation autour du produit de bulles de vapeur susceptibles, quand elles sont trop nombreuses, de limiter l'échange thermique. Comme on peut penser que l'aspersion, qui permet d'éliminer ces bulles dès leur formation, doit au contraire favoriser un meilleur contact du liquide à la surface du produit, il a paru intéressant de comparer les deux modes opératoires afin de préciser lequel assurait le meilleur transfert de chaleur.

Pour ce faire nous avons procédé à deux essais de types différents :

- un essai de type semi-industriel :
- des carrelats congelés par aspersion ont été immergés pendant six minutes en fin d'opération (Fig. 7).

Les enregistrements thermiques montrent que les trois sondes, placées en des points différents de la cuve, ont immédiatement accusé une baisse de température plus rapide.

- un essai de type expérimental :
- en congelant séparément deux modules cylindriques en PVC de 100 mm de

diamètre; l'un par immersion, l'autre par aspersion (fig. 8, 9, et 10).

Les enregistrements thermiques indiquent que la descente en température du module congelé par immersion a été plus rapide que dans le cas du module simplement aspergé.

Il semble donc qu'il soit plus rapide de congeler par immersion, en raison probablement du fait qu'en aspersion seule la partie supérieure du produit se trouve convenablement refroidie. Il faut cependant remarquer que l'écart entre les performances thermiques des deux processus de traitement est faible et n'a eu sur les paliers de congélation (voir fig. 8, 9 et 10) qu'une influence négligeable.

3.1.4. Application aux poissons

A titre indicatif la figure 11 regroupe les temps de congélation relevés au cours d'essais semi-industriel, portant sur des poissons entiers, de différentes espèces considérées comme représentatives.

3.2. Microstructure

3.2.1. La vitesse de refroidissement des produits n'est pas seulement liée à la température du fluide employé mais dépend de plusieurs paramètres, notamment des caractéristiques thermiques de la substance, du coefficient de transfert entre le médium et le produit et, bien entendu, des dimensions de la masse à congeler.

C'est ainsi qu'avec des produits de forme, de dimensions et de nature bien différentes comme : la sardine, le lieu noir entier de taille moyenne, les filets de cabillaud, etc., on peut obtenir des structures cristallines parfaitement comparables en utilisant des systèmes de refroidissement appropriés.

La fig. 12 illustre ces remarques; dans tous les cas considérés on constate une cristallisation intra-fasciculaire parfaitement bien répartie compte tenu de la différence de structure des espèces :

a/ - sardine (<u>sardina pilchardus</u>)	}	congélation par convection forcée
b/ - filet de merlan (<u>gadus merlangus</u>) 1,5 cm d'épaisseur		
		à l'air à -30°C

c/ - filet de cabillaud (3 cm d'épaisseur) (<u>gadus morhua</u>)	{	congélation à -30°C au R.12
d/ - lieu noir (<u>gadus virens</u>) de taille moyenne (10 cm d'épaisseur)	{	congélation à -100°C à l'azote liquide

3.2.2. Comparaison entre les modes de congélation

La fig. 13 montre les différences de structure résultant des congélations comparées de merlans entiers :

- a - témoin frais,
- b - congélation au tunnel à -40°C,
- c - immersion dans le R.12,
- d - congélation à l'azote à -100°C.

L'allure générale des coupes provenant du poisson congelé par le R.12 est bonne et se rapproche de celles obtenues par congélation à -40°C. Il semble que le R.12 ait mieux préservé la structure des faisceaux que la congélation à l'azote.

3.2.3. Hétérogénéité de structure

Comme nous l'avions constaté lors des travaux relatifs à l'azote liquide, l'emploi de températures de congélation extrêmement basses peut entraîner, dans certains cas, et notamment pour les produits relativement épais, des différences appréciables dans le mode de cristallisation.

Les coupes histologiques réalisées sur du muscle de lieu noir et de carrelet congelés au R.12 confirment ces résultats.

- lieu noir

Les microphotographies de la fig. 14 montrent en effet respectivement :

a/ coupe de muscle prélevée en surface :

- une cristallisation extra cellulaire régulière avec présence d'une cristallisation intra fasciculaire marquée;

b/ coupe de muscle prélevé en profondeur, à proximité de la colonne vertébrale:

- une cristallisation extra cellulaire intense avec compression des fibres musculaires;

- carrelet

Ce phénomène, mis en évidence sur des masses volumineuses

(Cabillaud de 10 cm d'épaisseur) lors des congélations à l'azote liquide à -100°C , se retrouve même avec du carrelet congelé (2,5 cm d'épaisseur) soit par immersion, soit par aspersion (fig. 15)

Aspersion

a/ coupe de muscle prélevé en surface :

- cristallisation extra cellulaire relativement minime,
- présence de cristaux intra fasciculaires

b/ coupe en profondeur :

- cristallisation extra cellulaire intense avec compression des faisceaux de fibres.

Immersion

c/ coupe en surface :

- cristallisation extra cellulaire relativement minime,
- cristallisation intra cellulaire intense régulièrement répartie

d/ coupe en profondeur

- présence de gros cristaux intra fasciculaires avec compression des fibres musculaires.

3.2.4. Comparaison entre l'aspersion et l'immersion

Le déroulement des travaux n'a pas permis, jusqu'ici, d'étudier sélectivement la structure de masses relativement importantes comme du cabillaud ou du lieu noir, selon le mode de refroidissement, mais les coupes réalisées sur le muscle de carrelets congelés (25 mm d'épaisseur maximale) soit par aspersion soit par immersion, montrent que, même sur un matériel de faible épaisseur, on peut distinguer en surface, comme en profondeur, un mode de cristallisation différent.

Les microphotographies de la figure précédente (fig. 15) comparées horizontalement, indiquent une différence marquée entre les deux systèmes :

a/ et c/ = une cristallisation extra cellulaire minime, accompagnée d'une présence de petits cristaux intra fasciculaires beaucoup plus développés et régulièrement répartis pour l'immersion;

b/ et d/ = une cristallisation extra cellulaire intense comprimant les fibres musculaires, pour l'aspersion, avec une présence de très nombreux cristaux pour l'immersion.

A la fois pour les deux niveaux, surface et profondeur, l'immersion paraît avoir permis une congélation plus profonde que l'aspersion.

3.3. Evaluation de la qualité

Dans le cadre d'une étude plus générale portant sur la recongélation, et qui avait principalement pour objet de déterminer si du poisson congelé entier à bord des bateaux, pouvait être décongelé puis recongelé sans dommage après mise en filets, le laboratoire a employé l'immersion dans le R.12 conjointement avec l'azote à -120°C et la congélation à l'air en tunnel à -40°C .

Le poisson utilisé (du cabillaud) avait été congelé initialement à l'état entier, en plaques, à -40°C par contact.

Le processus était le suivant :

- décongélation à l'air, en chambre à température régulière (deux gammes de températures : $+5^{\circ}\text{C}$ et $+20^{\circ}\text{C}$),
- mise en filets,
- recongélation :
 - -30°C au R.12 par immersion
 - -40°C à l'air en tunnel
 - -120°C } à l'azote liquide
 - -180°C }
- entreposage en chambre à -20°C ,
- décongélation à l'air en chambre régulée à $+5^{\circ}\text{C}$.

3.3.1. Microstructure

La fig. 16 illustre l'aspect de la structure des tissus après décongélation :

- a/ décongélation à $+5^{\circ}\text{C}$ (lente : 50 h) : la structure est assez détériorée;
- b/ décongélation à $+20^{\circ}\text{C}$ (plus rapide : 7 h) : la structure, bien que détériorée est plus proche de celle des tissus frais.

Les fig. 17 et 18 montrent les modifications des tissus après les différentes recongélation.

- | | |
|--------------------------|--|
| <u>Fig. 5</u> - a/ et b/ | -30°C au R.12 |
| c/ et d/ | -40°C en tunnel à l'air |
| <u>Fig. 6</u> - a/ et b/ | -120°C } à l'azote liquide |
| c/ et d/ | -180°C } |

L'examen des microphotographies révèle que la deuxième congélation paraît avoir atténué les différences structurales dues au premier traitement congélation-décongélation.

Cependant, il semblerait que, dans le cas présent :

- à une température de recongélation relativement élevée (R.12, -40°C) correspondait une meilleure structure pour la décongélation lente (+5°C)
- à une température de recongélation très basse (-120°C et -180°C) correspondait une meilleure structure pour la décongélation rapide (+20°C).

Ces constatations ont paru trouver une confirmation dans l'analyse sensorielle des échantillons prélevés par la suite sur les mêmes lots entreposés.

3.3.2. Qualité du poisson

Les différentes séries expérimentales ont été conservées en chambre froide à -20°C pendant 10 semaines. Des analyses chimiques et des examens organoleptiques furent effectués après 1, 5 et 10 semaines d'entreposage. Les résultats de l'analyse sensorielle donnés ici sont exprimés dans le tableau III par une notation de 0 à 10 (qualité maximale). Ils corroborent en partie les examens de structure.

Décongélation	+5°C				+20°C			
	-30°C	-40°C	-120°C	-180°C	-30°C	-40°C	-120°C	-180°C
Recongélation Durée d'entreposage								
1 semaine	7,8	7,2	7,8	7,8	7,6	7,7	7,8	7,7
5 semaines	6,6	5,5	5,6	6,6	7,2	5,5	6,7	7,6
10 semaines	5,5	5	3	3,6	3,6	3,9	5,5	4,7
Moyennes	6,6	5,9	5,47	6,07	6,1	5,7	6,6	6,6
	$\sqrt{6,25}$		$\sqrt{5,77}$		$\sqrt{5,9}$		$\sqrt{6,6}$	

Tableau III

a/ moyenne des résultats sur les 10 semaines

- plus favorable pour la décongélation lente (+5°C)
appliquée à des échantillons recongelés à -30°C et -40°C,
- plus favorables avec la décongélation rapide (+20°C)
pour les échantillons recongelés à très basses température;

b/ cependant, on peut ajouter

- 1/ - qu'après une semaine d'entreposage, les résultats des échantillons décongelés à +20°C semblent se confondre, quelle que soit la température de recongélation,
- 2/ - jusqu'à la 5ème semaine, la faveur est à la recongélation très basse (-180°C) et au R.12,
- 3/ - à la dixième semaine, il y a confusion et aucune déduction valable ne peut être formulée,
- 4/ - les résultats individuels obtenus par le R.12 ont tendance à se placer non pas dans l'ordre de la progression des températures d'application des fluides (-30°C, -40°C, -120°C, etc..) mais au-delà de -40°C.

Ceci peut s'expliquer par le fait que les échanges thermiques sont meilleurs par immersion, (avec ou sans changement d'état) que par simple convection au contact d'un fluide gazeux.

Remarque

En ce qui concerne la qualité organoleptique, une remarque importante s'impose : les poissons entiers congelés au contact direct du R.12, présentent au sortir de la cuve un aspect particulier. L'épiderme perd en grande partie sa couleur et devient blanchâtre, d'apparence presque crayeuse. Les yeux sont opaques et blancs. Cet aspect persiste durant l'entreposage et disparaît plus ou moins selon les espèces au moment de la décongélation.

3.4. Résidus

Les travaux entrepris dans le cadre de la présente Convention

ont conduit à la mise au point d'une technique de dosage des résidus éventuels de R.12 dans le poisson congelé.

Cette technique est actuellement appliquée à l'étude de l'évolution des résidus au cours d'un entreposage prolongé d'échantillons de poissons congelés conservés à -20°C.

Les premiers résultats montrent que :

- 1/ - le R.12 diffuse peu à l'intérieur de la chair de poisson (module cylindrique expérimental),
- 2/ - la diffusion est plus importante dans les filets de poisson sans peau,
- 3/ - les teneurs maximales rencontrées immédiatement après congélation ne dépassent pas la valeur de 1 000 µg/g dans la couche périphérique (1 cm de profondeur) des échantillons à l'état congelé,
- 4/ - après décongélation, la teneur en résidu tombe à quelques p.p.m.

oOo

CONCLUSIONS PROVISOIRES

Dans l'état actuel des travaux il semble difficile de formuler, dès maintenant, des conclusions définitives; cependant les résultats déjà obtenus permettent de retenir les points suivants :

- 1 - les performances techniques du procédé sont bonnes et le placent bien au-delà des possibilités de la congélation classique à -40°C .

Dans certains cas on réalise une congélation comparable à celle de l'azote liquide à -100°C .

- 2 - cependant, en ce qui concerne la microstructure et malgré la grande vitesse de congélation on n'observe généralement pas les détériorations imputables aux très basses températures (azote liquide).
- 3 - la qualité des produits testés a paru aussi bonne, sinon meilleure, que celle que l'on obtient par la congélation classique (convection à l'air à -40°C , armoire à contact).

Compte tenu des travaux réalisés, les recherches se poursuivent sur les bases suivantes :

- 1/ évaluation de la quantité de résidus de R.12 dans les tissus congelés et décongelés (poisson entier et en filets)
 - 2/ complément de l'étude de la microstructure en relation avec la vitesse de la congélation (tissus profonds et tissus superficiels)
 - 3/ poursuite des recherches concernant les problèmes liés aux échanges thermiques : développement de l'emploi des modules (en particulier pour l'application aux poissons plats), comparaison entre l'aspersion et l'immersion.
- 4 - essais avec d'autres espèces (thon, crustacés, mollusques),
 - 5 - congélation de produits emballés : incidence sur la vitesse de congélation et les résidus de R.12,
 - 6 - application à la congélation industrielle (à terre et éventuellement à bord).

FIGURES

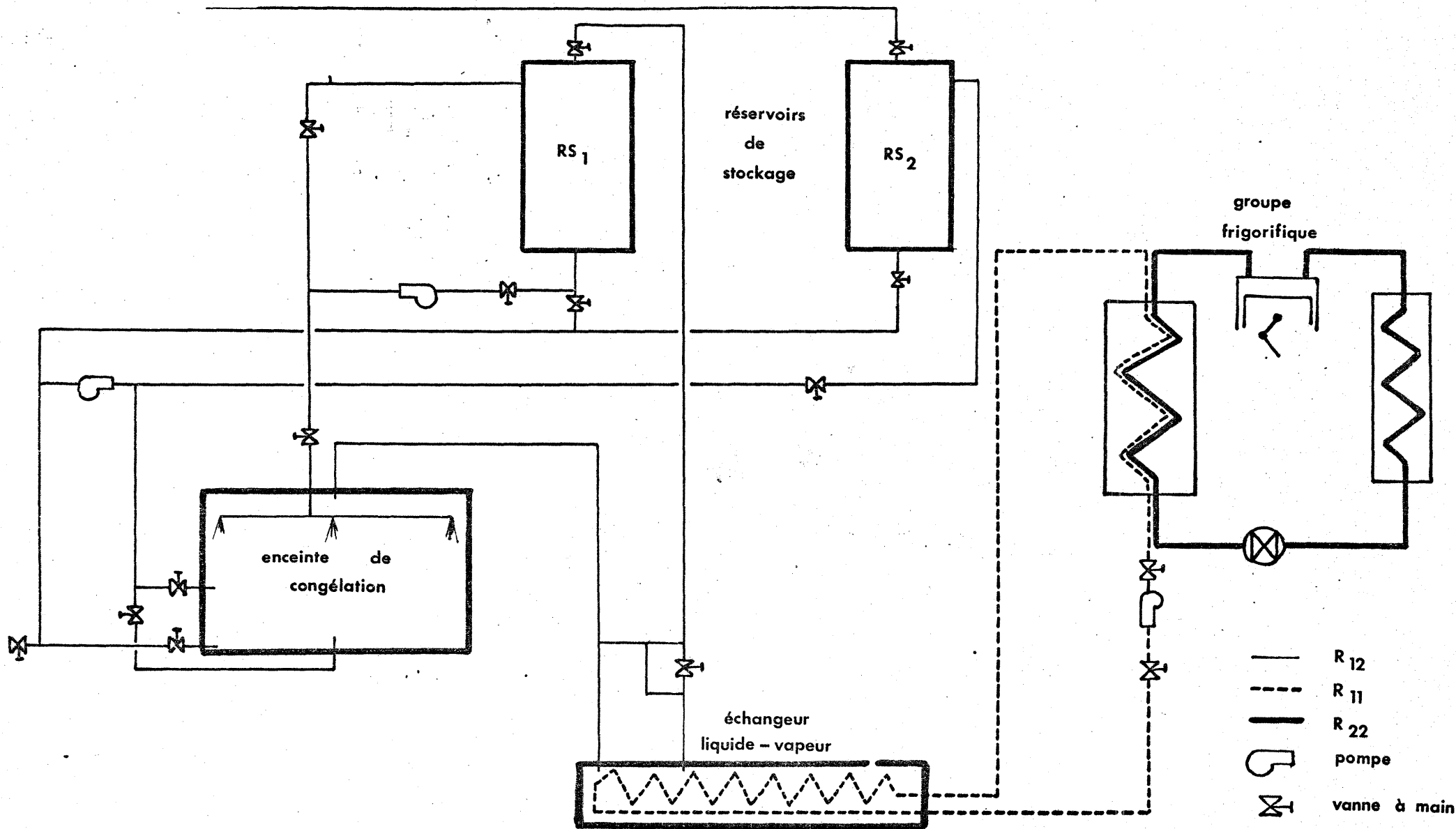


Fig. 1 - Schéma de l'installation

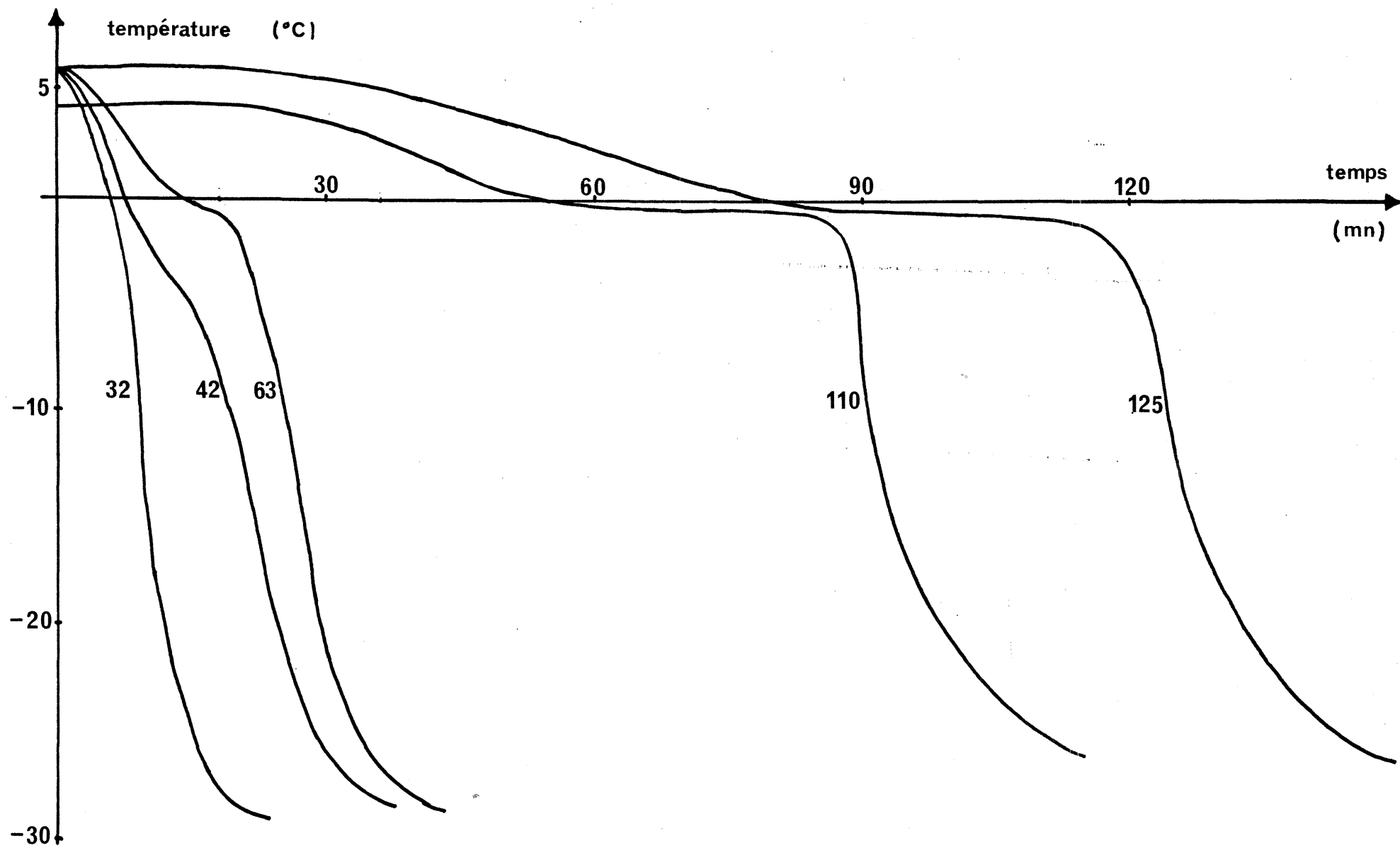
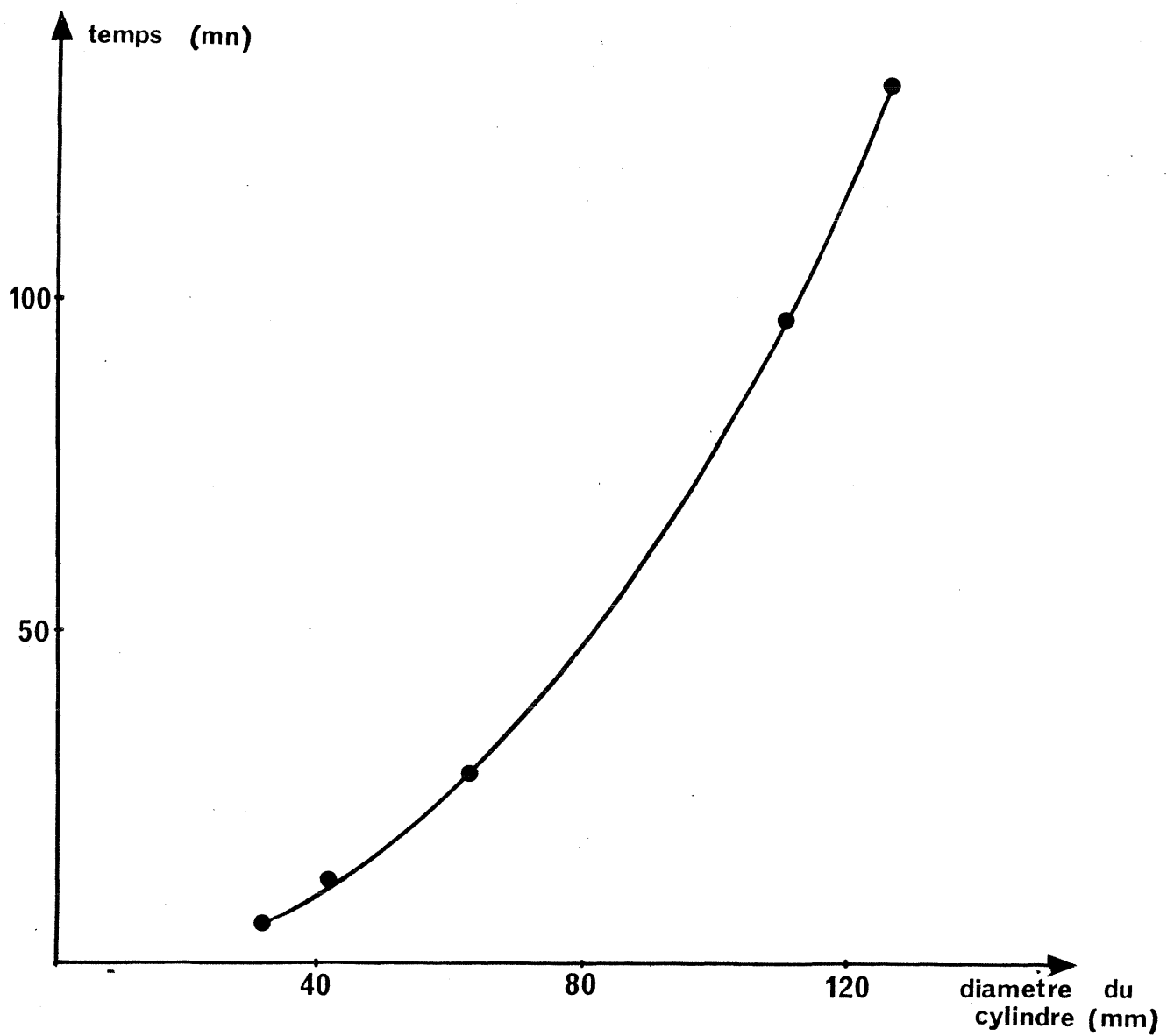


FIG. 2 COURBES DE CONGELATION DE MODULES
CYLINDRIQUES DE DIFFERENTS DIAMETRES



**FIG. 3 DUREE TOTALE DE CONGELATION
(-20 C A COEUR) EN FONCTION
DU DIAMETRE DU MODULE
CYLINDRIQUE UTILISE**

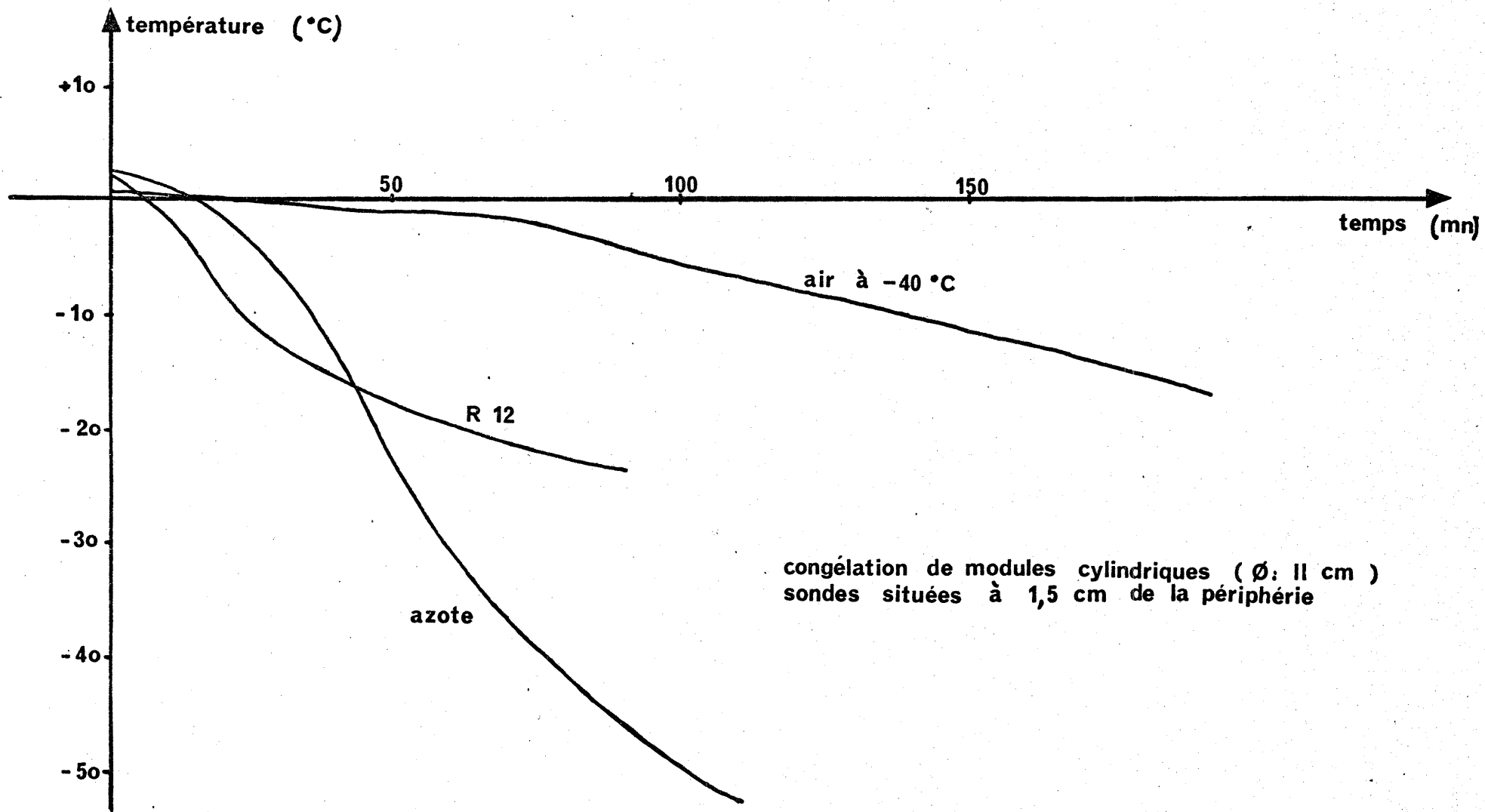
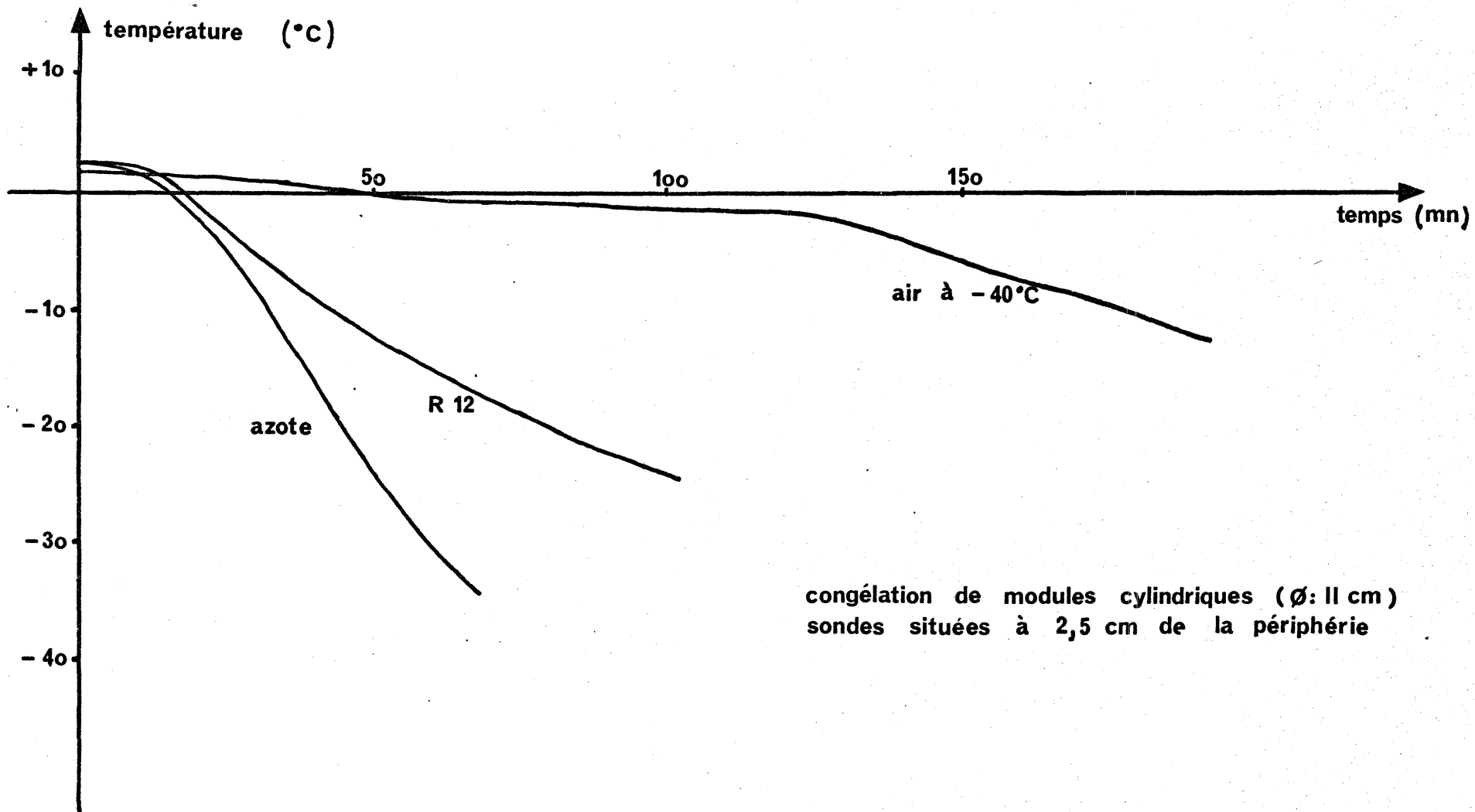


FIG. 4 COMPARAISON R 12, AZOTE LIQUIDE, AIR A -40 °C .



congélation de modules cylindriques (\varnothing : 11 cm)
sondes situées à 2,5 cm de la périphérie

FIG. 5 COMPARAISON R 12 , AZOTE LIQUIDE , AIR A -40 °C

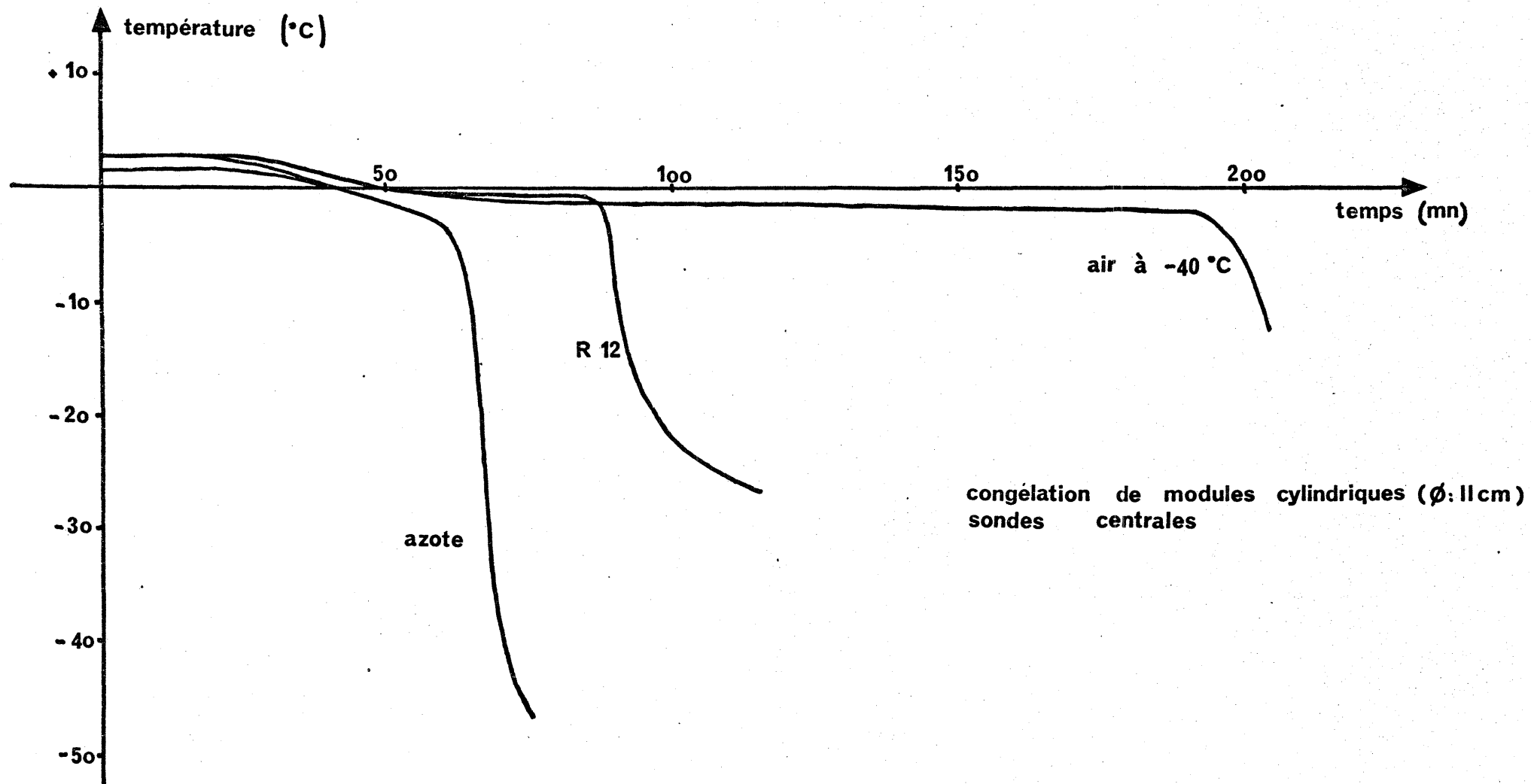


FIG. 6 COMPARAISON R 12 , AZOTE LIQUIDE , AIR A -40 °C .

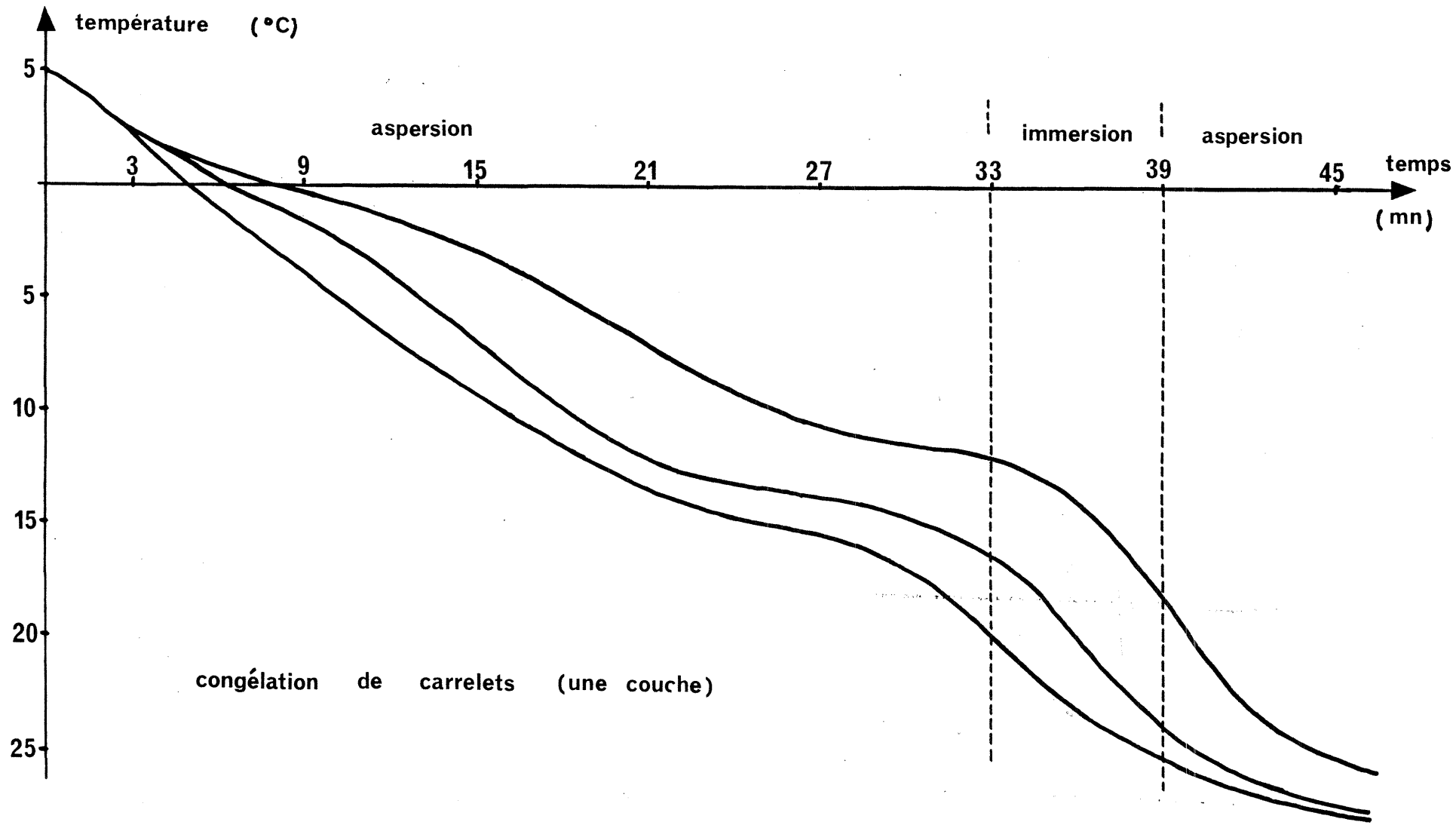


FIG. 7 COMPARAISON ENTRE ASPERSION ET IMMERSION

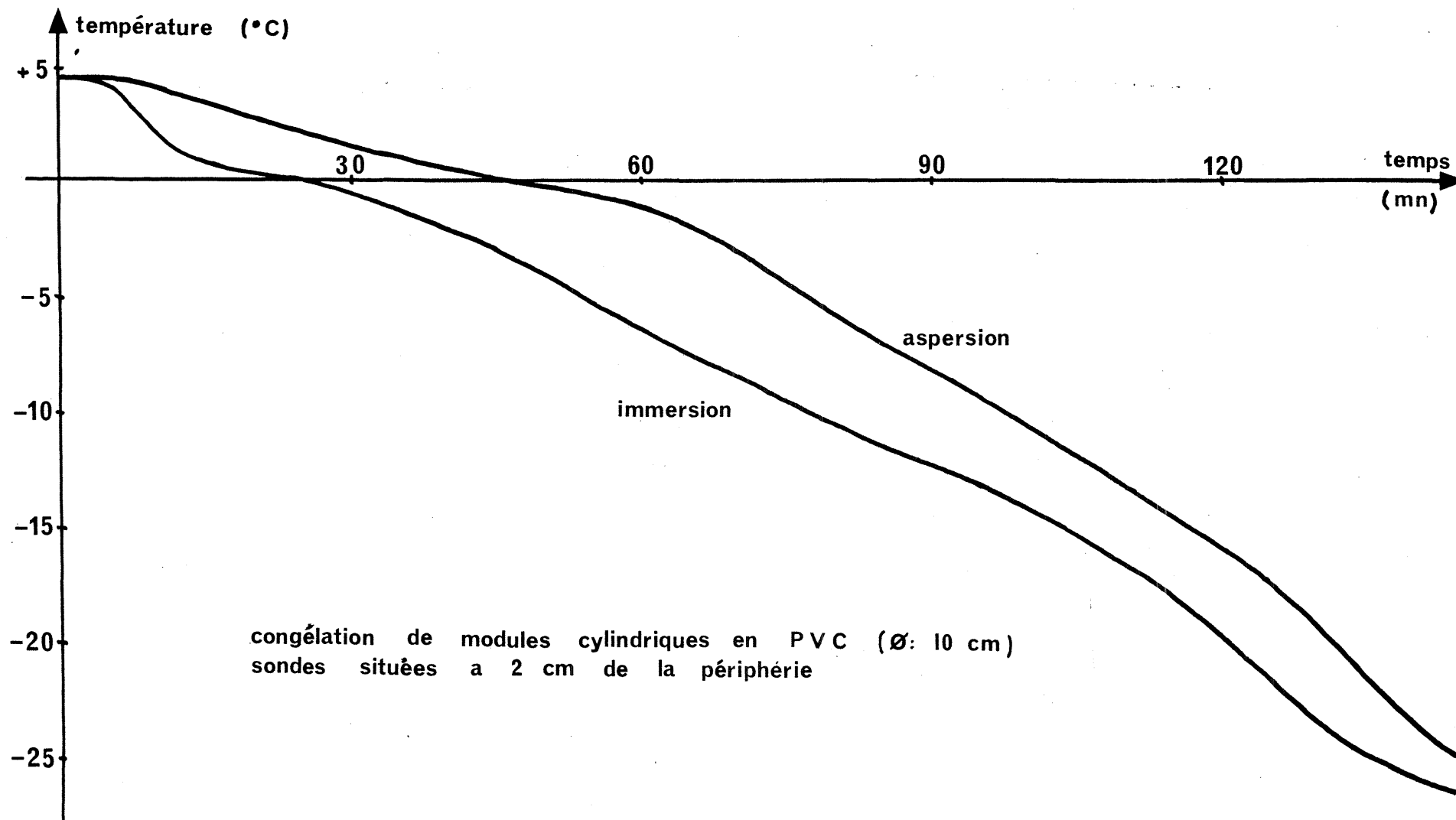


FIG. 8 COMPARAISON ENTRE ASPERSION ET IMMERSION

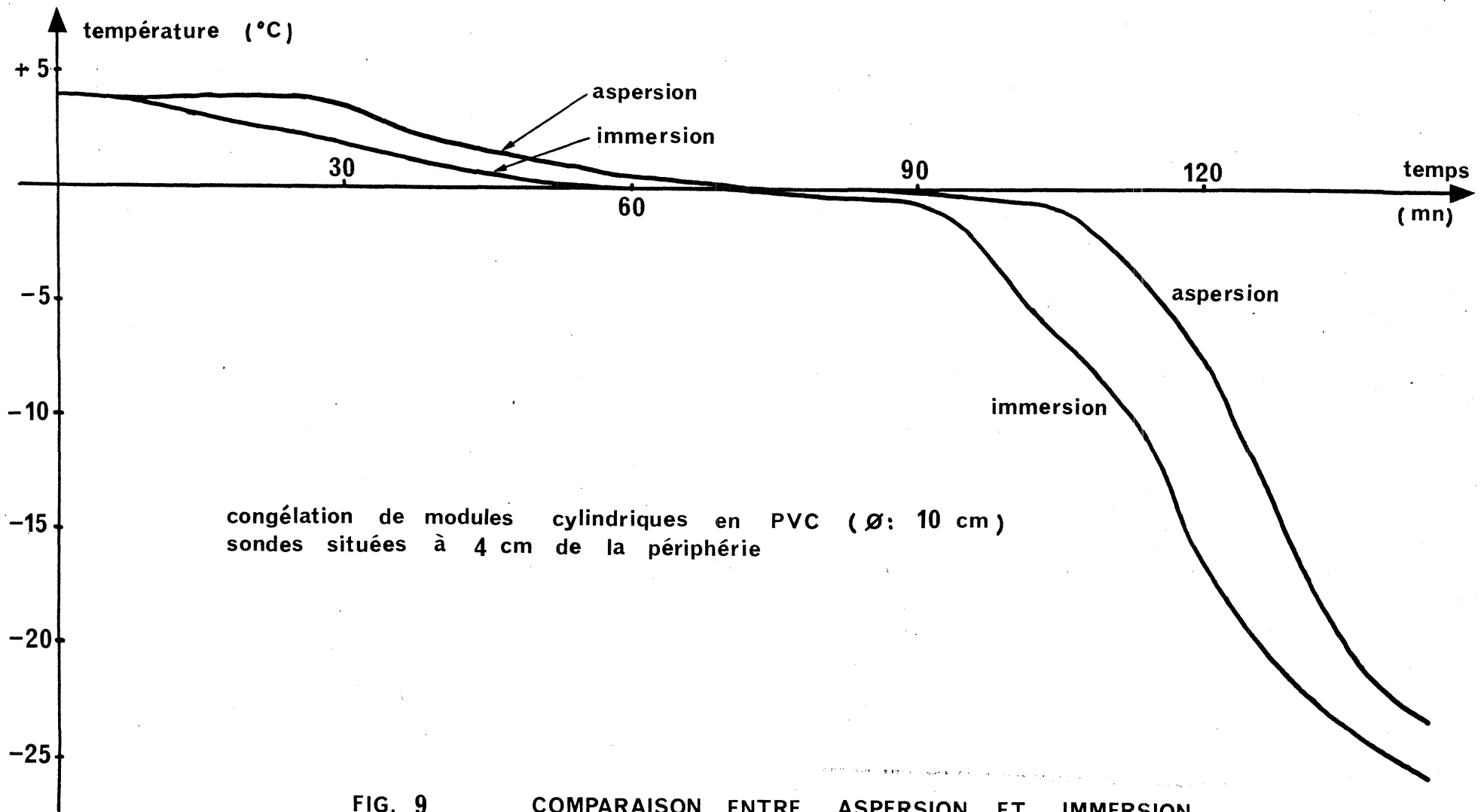


FIG. 9

COMPARAISON ENTRE ASPERSION ET IMMERSION

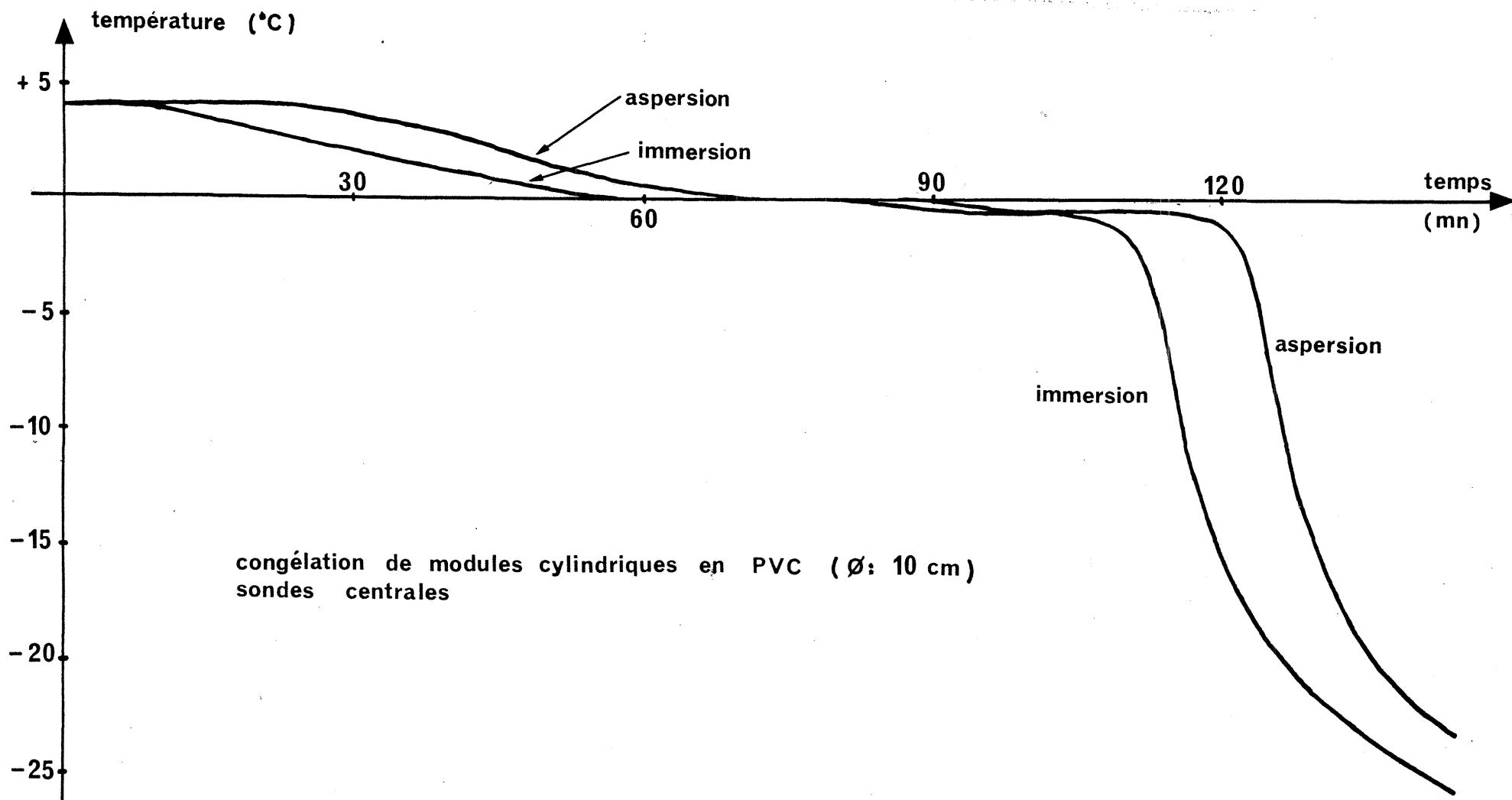


FIG. 10

COMPARAISON ENTRE ASPERSION ET IMMERSION

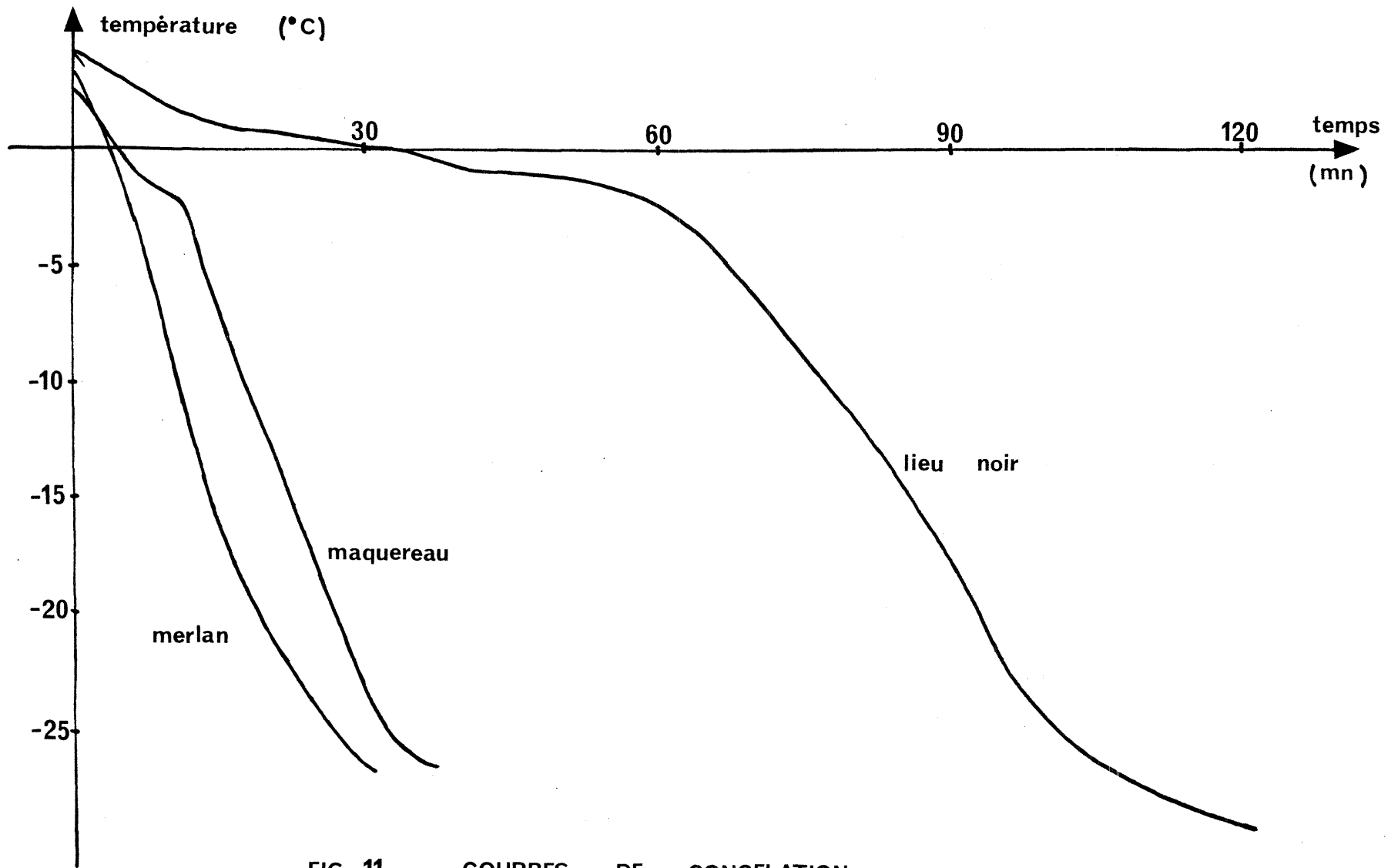
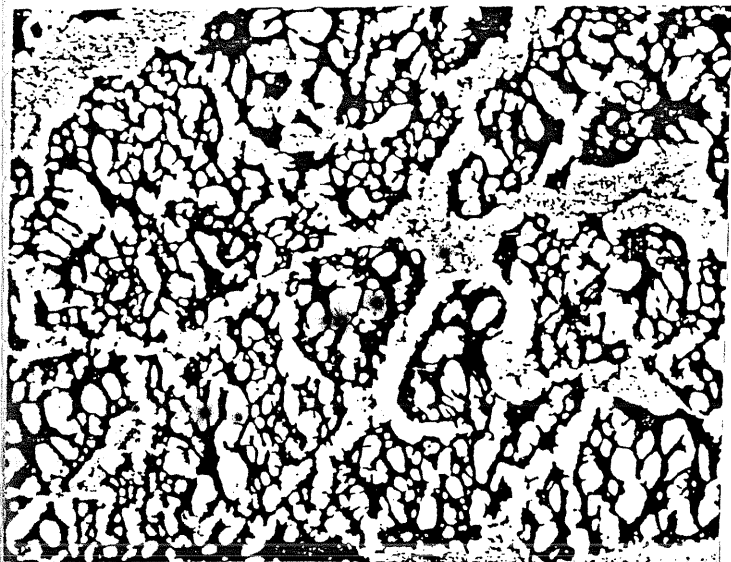
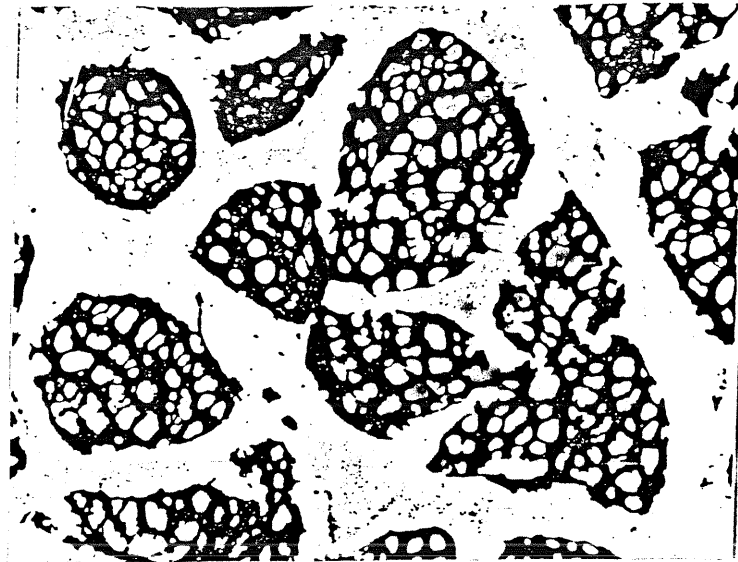


FIG. 11

COURBES DE CONGELATION
DE DIVERS POISSONS

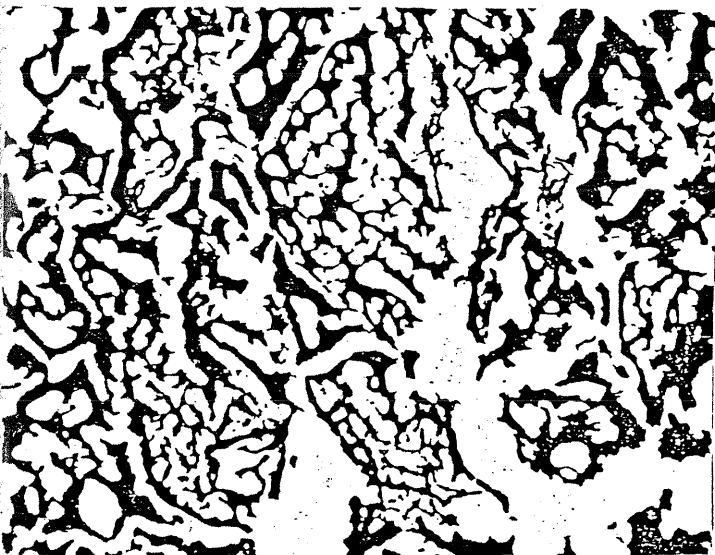


a - Sardine



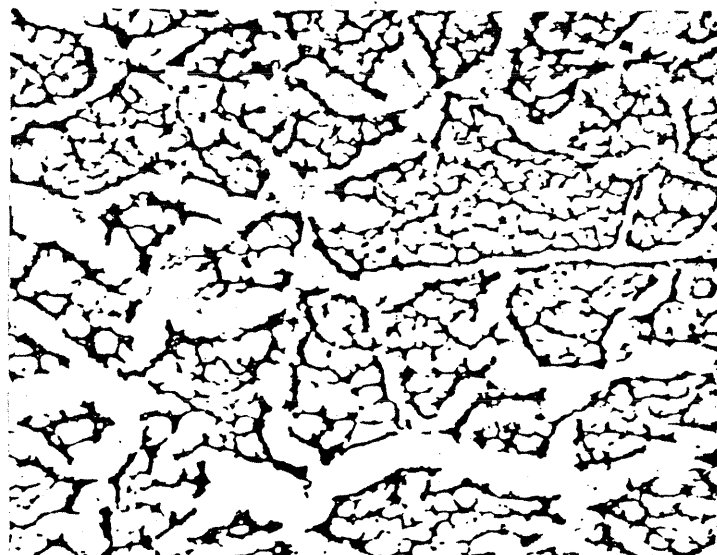
b - Filet de merlan

Convection forcée à l'air à -30°C

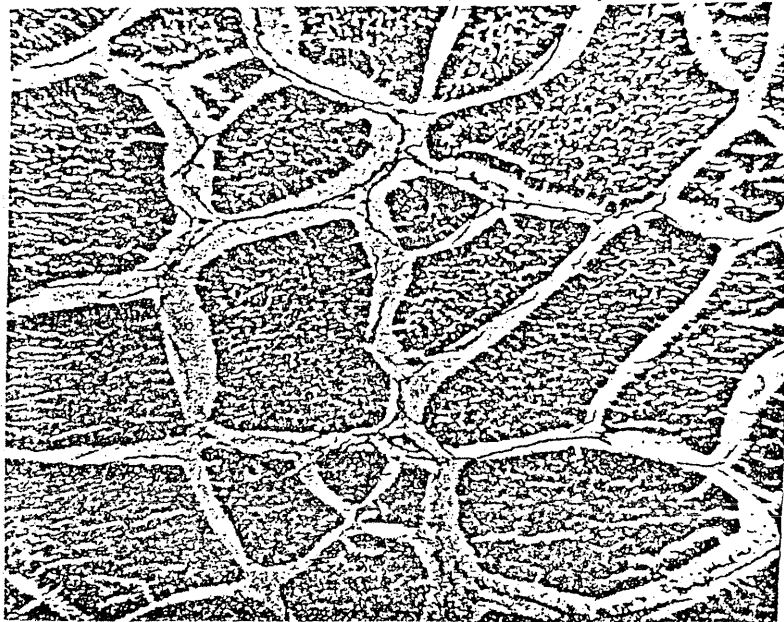


c - Filet de Cabillaud

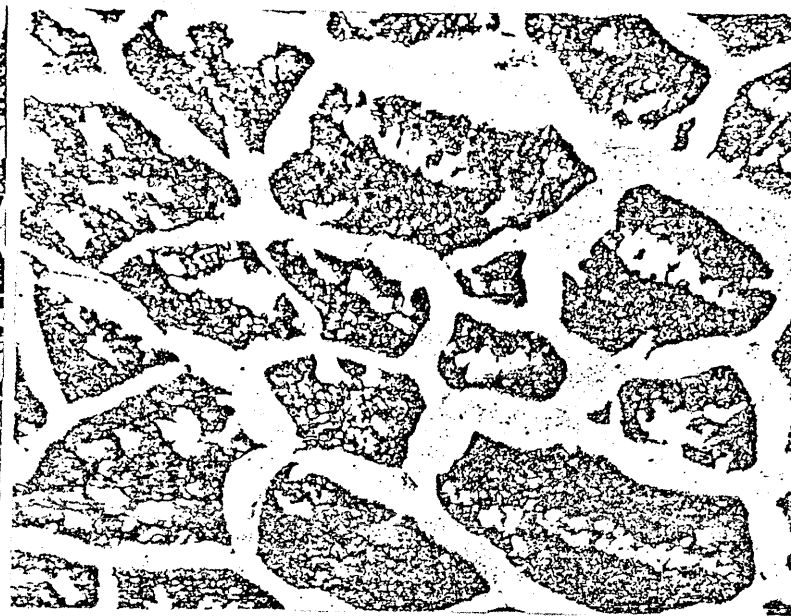
R.12
(-30°C)



d - Lieu noir entier
Azote liquide -100°C



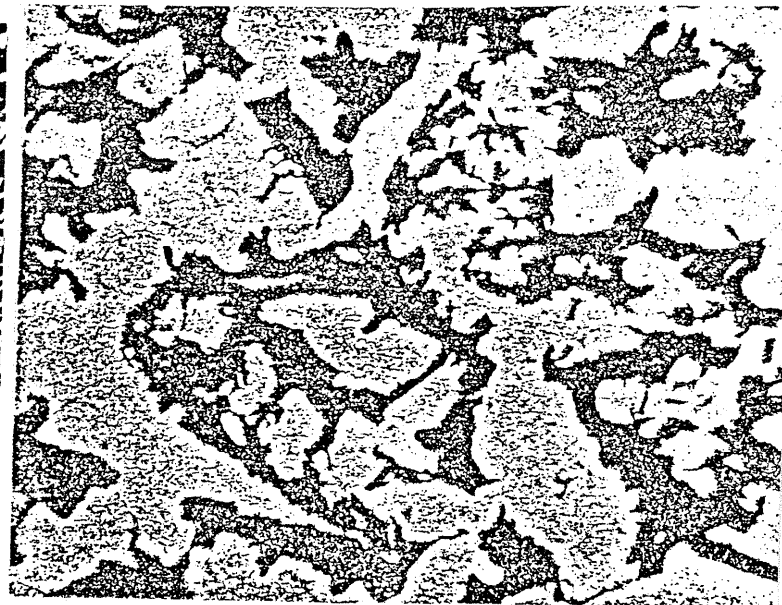
a - Témoin frais



b - Congélation à l'air (-40°C)



c - Congélation au R.12 (-30°C)



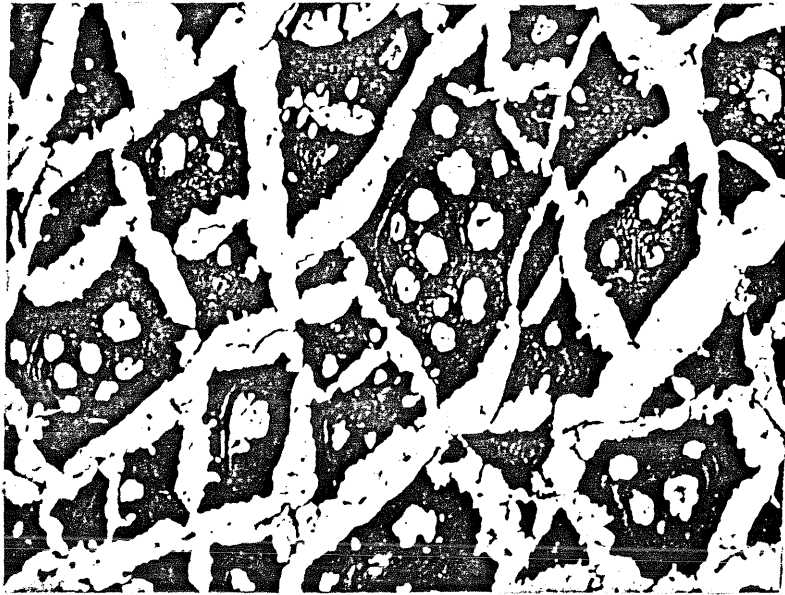
d - Congélation à l'azote liquide (-100°C)

Muscle de merlan

Fig. 13

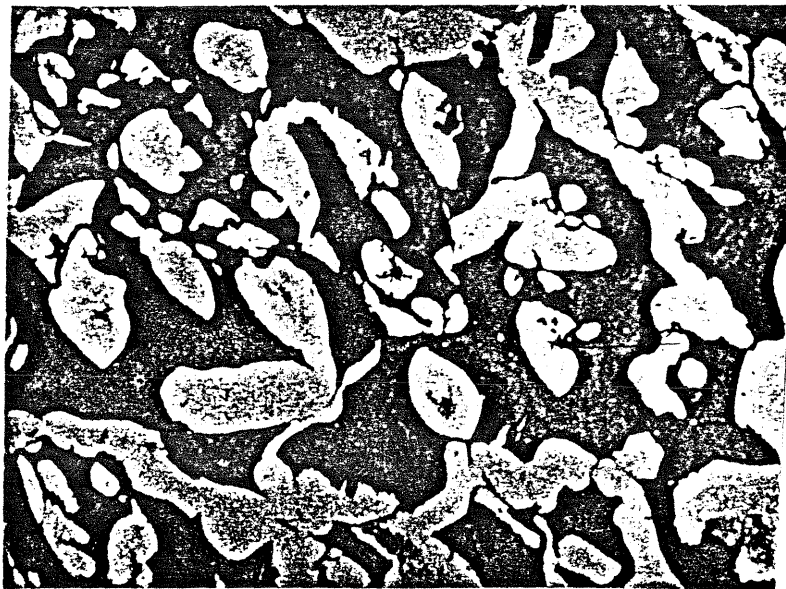
G: x100

a)



Coupe en surface

b)

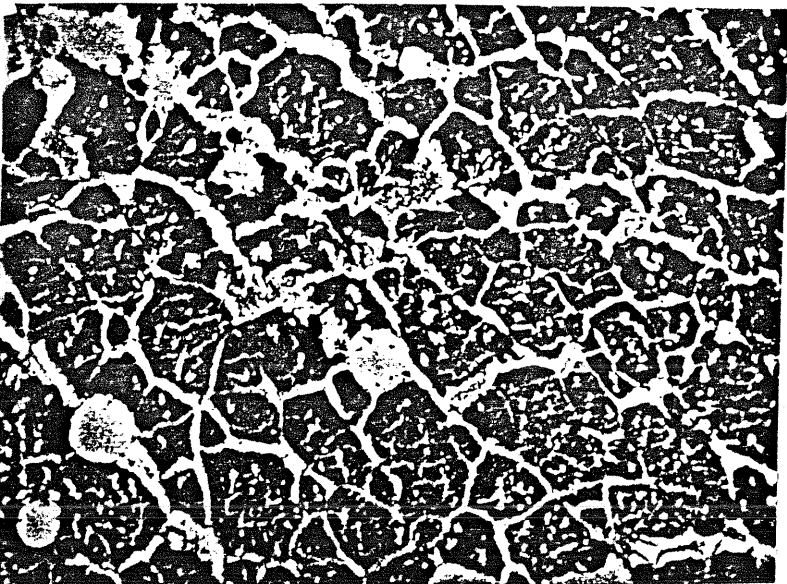


Coupe en profondeur

Muscle de lieu noir congelé
R.12

Fig. 14

G: x100

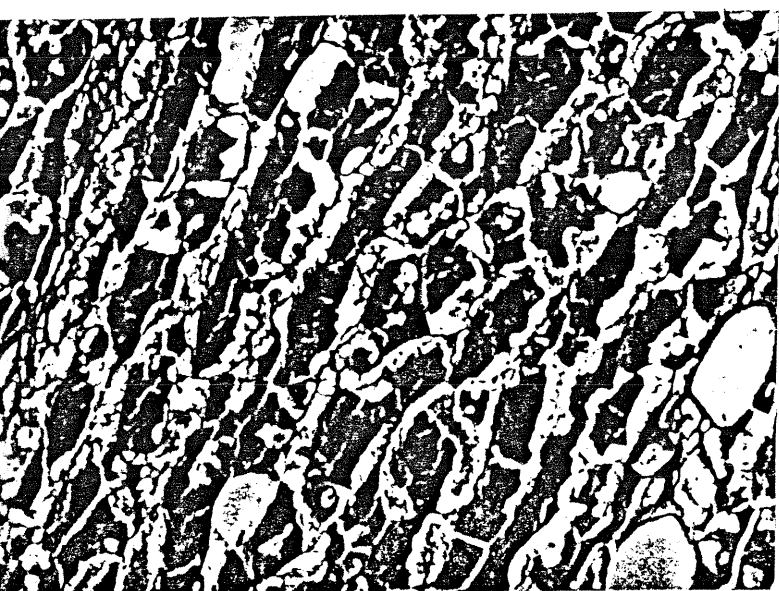


a)

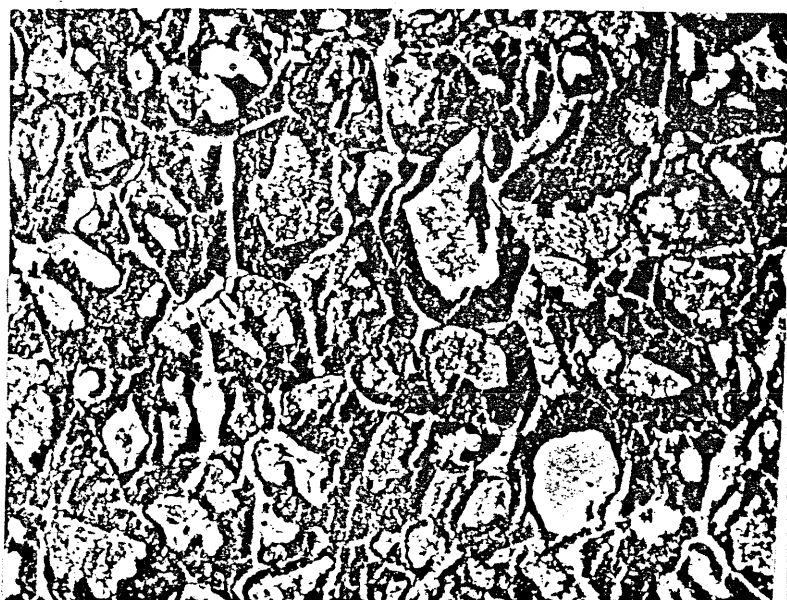


c)

Surface



b)



d)

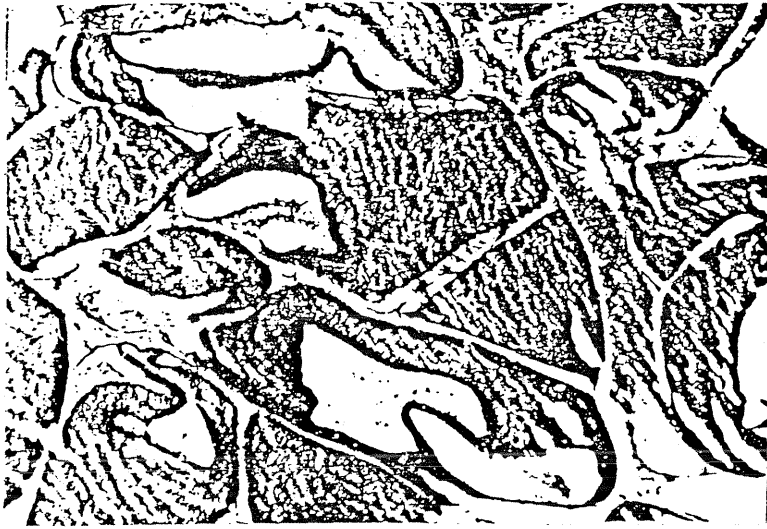
Profondeur

Aspersions

Immersion

Muscle de carrelet congelé
R.12

a)



+5°C

b)

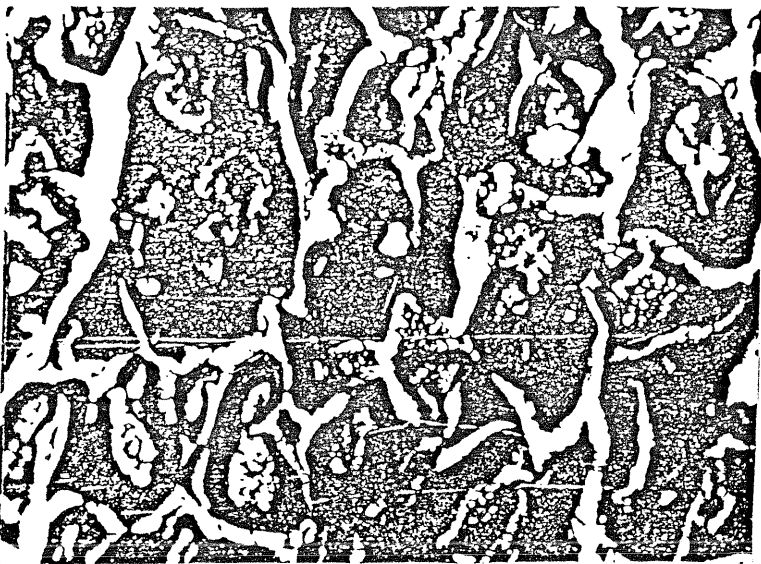


+20°C

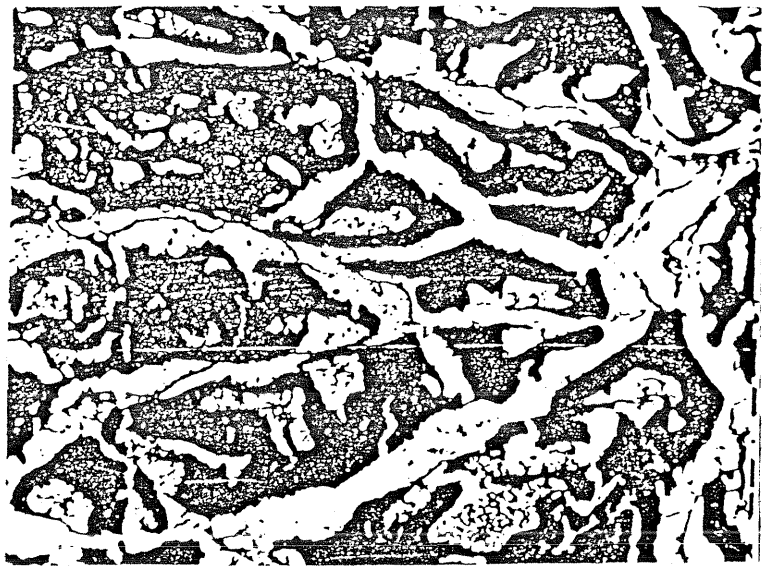
Muscle de cabillaud décongelé
(Décongélation à l'air)

Fig. 16

G: x100

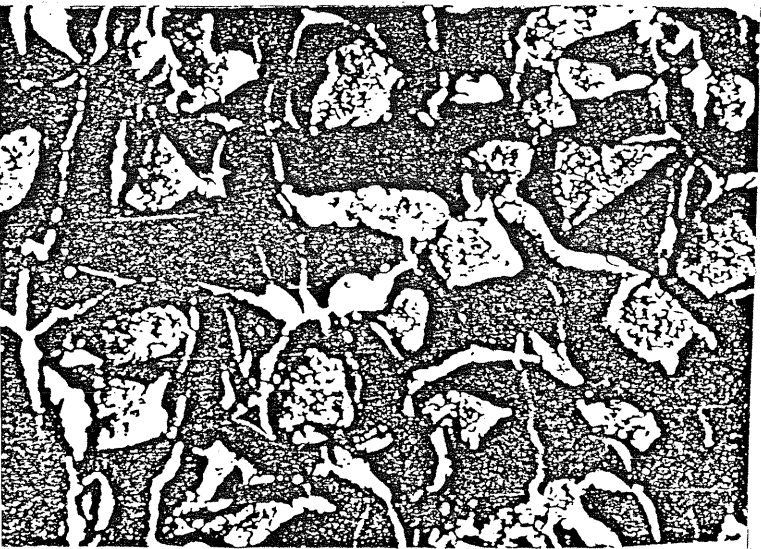


a)

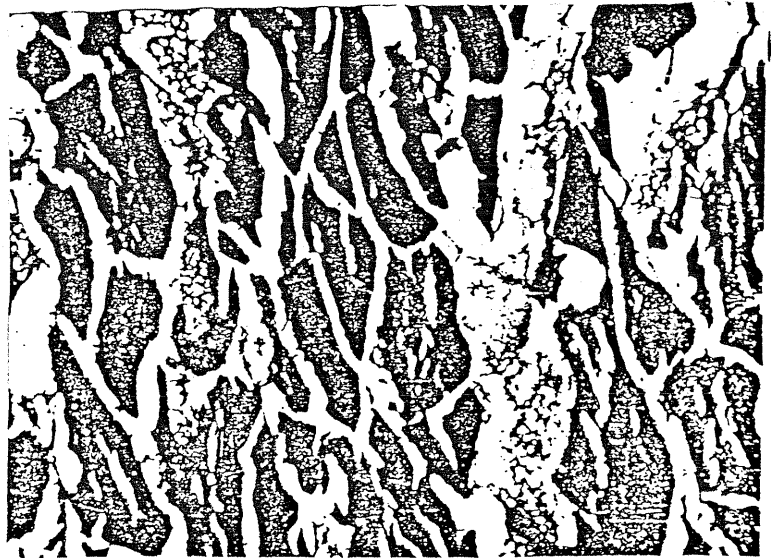


b)

Recongélation R.12 (-30°C)



c)



d)

Recongélation à l'air (-40°C)

+ 5°C



1ère décongélation

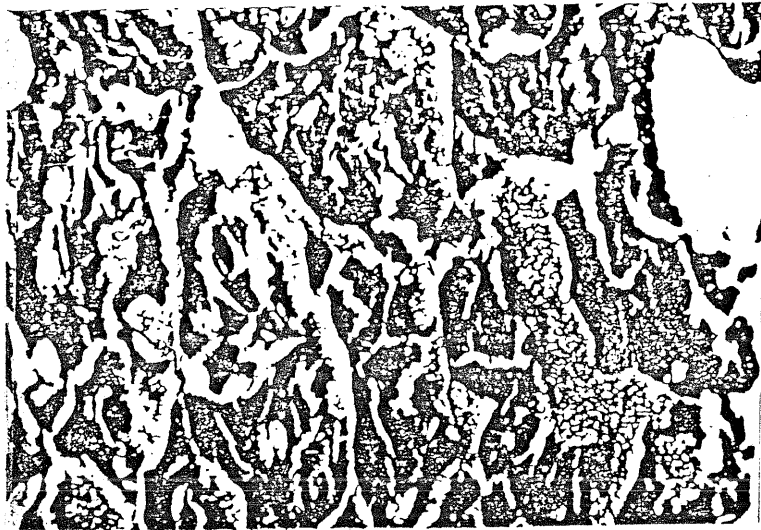


+20°C

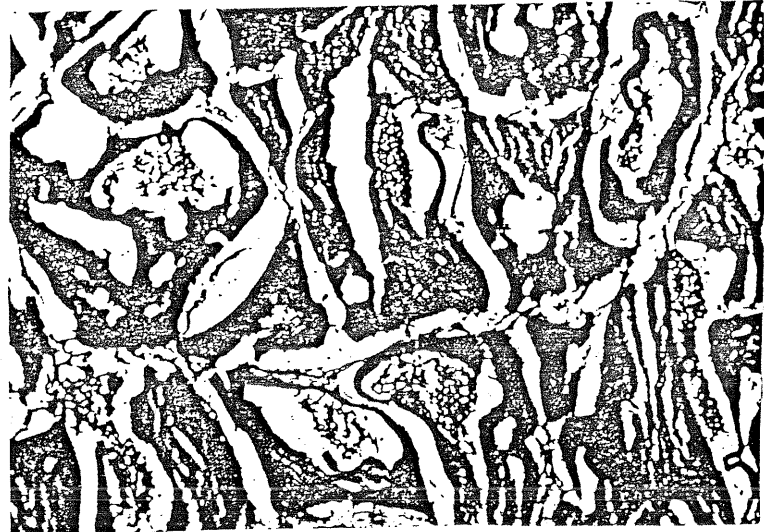
Muscle de cabillaud décongelé (2ème décongélation)

Fig. 17

G: x100

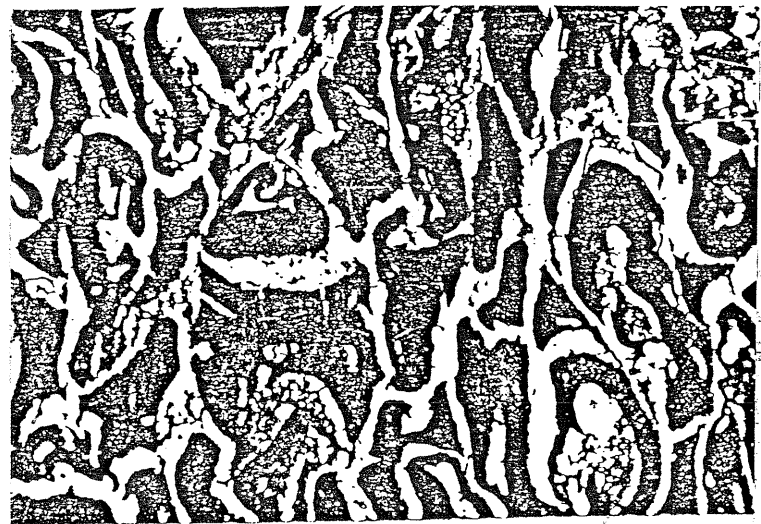


a)

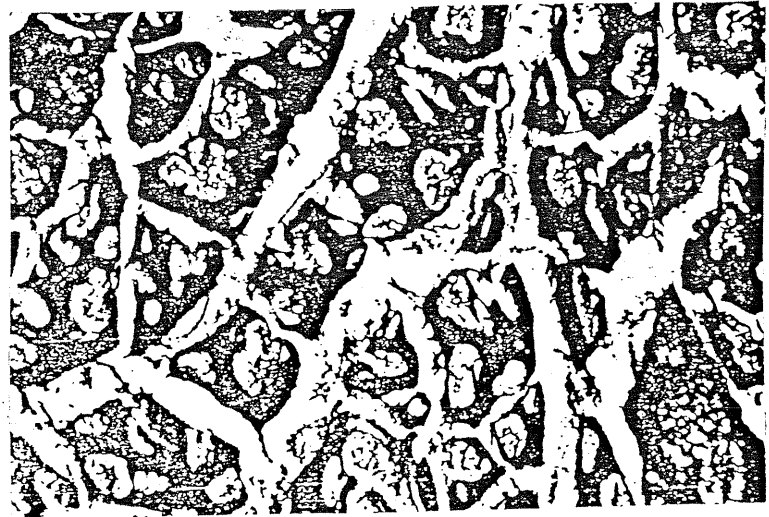


b)

Recongélation à l'azote liquide (-120°C)



c)



d)

Recongélation à l'azote liquide (-180°C)

+5°C ← 1 ère décongélation → +20°C

Muscle de cabillaud décongelé (2ème décongélation)

Fig. 18

G: x100