



HAL
open science

Contrôle par ultrasons de la nucléation de glace lors de la congélation en flacons : modélisation de la cinétique de nucléation et caractérisation expérimentale des cristaux

Mathieu Saclier

► To cite this version:

Mathieu Saclier. Contrôle par ultrasons de la nucléation de glace lors de la congélation en flacons : modélisation de la cinétique de nucléation et caractérisation expérimentale des cristaux. Alimentation et Nutrition. Université Claude Bernard - Lyon I, 2009. Français. NNT : 2009LYO10139 . tel-00652084

HAL Id: tel-00652084

<https://theses.hal.science/tel-00652084>

Submitted on 14 Dec 2011

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.

THESE DE L'UNIVERSITE DE LYON

Délivrée par

L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON 1

ECOLE DOCTORALE DE CHIMIE
Spécialité : Génie des Procédés

DIPLOME DE DOCTORAT

(arrêté du 7 août 2006)

soutenue publiquement le 22 Septembre 2009

par

M. SACLIER Mathieu
Ingénieur INSA de Lyon

TITRE :

Contrôle par ultrasons de la nucléation de glace lors de la congélation en
flacons : modélisation de la cinétique de nucléation
et caractérisation expérimentale des cristaux

Directeur de thèse : M. PECZALSKI Roman
Co-directeur de thèse : M. ANDRIEU Julien

JURY : M. COURNIL Michel, Rapporteur
M. DUBUS Bertrand, Rapporteur
M. ANDRIEU Julien, Examineur
M. LOUISNARD Olivier, Examineur
M. PECZALSKI Roman, Examineur
M. PERRIER-CORNET Jean-Marie, Examineur

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1

Président de l'Université

Vice-président du Conseil Scientifique

Vice-président du Conseil d'Administration

Vice-président du Conseil des Etudes et de la Vie Universitaire

Secrétaire Général

M. le Professeur L. Collet

M. le Professeur J-F. Mornex

M. le Professeur G. Annat

M. le Professeur D. Simon

M. G. Gay

COMPOSANTES SANTE

Faculté de Médecine Lyon Est – Claude Bernard

Faculté de Médecine Lyon Sud – Charles Mérieux

UFR d'Odontologie

Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques

Institut des Sciences et Techniques de Réadaptation

Département de Formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine

Directeur : M. le Professeur J. Etienne

Directeur : M. le Professeur F-N. Gilly

Directeur : M. le Professeur D. Bourgeois

Directeur : M. le Professeur F. Locher

Directeur : M. le Professeur Y. Matillon

Directeur : M. le Professeur P. Farge

COMPOSANTES SCIENCES ET TECHNOLOGIE

Faculté des Sciences et Technologies

UFR Sciences et Techniques des Activités Physiques et Sportives

Observatoire de Lyon

Institut des Sciences et des Techniques de l'Ingénieur de Lyon

Institut Universitaire de Technologie A

Institut Universitaire de Technologie B

Institut de Science Financière et d'Assurance

Institut Universitaire de Formation des Maîtres

Directeur : M. Le Professeur F. Gieres

Directeur : M. C. Collignon

Directeur : M. B. Guiderdoni

Directeur : M. le Professeur J. Lieto

Directeur : M. le Professeur C. Coulet

Directeur : M. le Professeur R. Lamartine

Directeur : M. le Professeur J-C. Augros

Directeur : M R. Bernard

Avant propos

Ce travail a été réalisé au Laboratoire d'Automatique et de Génie des Procédés (LAGEP) de l'Université de Lyon dans le cadre d'une allocation de recherche ministérielle. Je remercie le directeur du LAGEP, Mr Hatem FESSI de m'y avoir accueilli.

J'exprime ma reconnaissance à Mr Michel COURNIL, professeur à l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne (ENSMSE) et Mr Bertrand DUBUS, Maître de Conférences à l'Institut Supérieur de l'Electronique et du Numérique (ISEM), de m'avoir fait honneur d'examiner ce travail en tant que rapporteurs. J'exprime tous mes remerciements à Mr Olivier LOUISNARD, Maître de Conférences à l'Ecole Nationale Supérieure des Techniques de l'Industrie et des Mines d'Albi-Carmaux (ENSTIMAC), ainsi qu'à Mr Jean-Marie PERRIER-CORNET, Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure de Biologie Appliquée à la Nutrition et à l'Alimentation (ENSBANA) d'avoir accepté de participer au jury.

Je tiens aussi à exprimer toute ma gratitude à mes directeurs de thèse, Mr Julien ANDRIEU et Mr Roman PECZALSKI, tant pour le soutien scientifique qu'ils ont su m'apporter que pour la confiance qu'ils m'ont accordée tout au long des trois ans pendant lesquels nous avons travaillé.

Je remercie également les deux stagiaires de Master Recherche que j'ai encadrés, Mr RAD-ATABAKI et Mr FETOUI, d'avoir pu m'aider dans mes travaux de recherche en effectuant un travail expérimental de grande qualité, ainsi qu'Aurélie HOTTOT et Rim DAOUSSI, qui m'ont formé sur diverses techniques expérimentales.

Je remercie enfin les personnes des services techniques et informatiques du LAGEP et de l'Université, sans l'aide desquelles certaines parties de ce travail n'auraient pas pu être réalisées.

Nomenclature

Lettres latines

a	diffusivité thermique		$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$
A	section d'un germe cristallin		m^2
AIC	critère d'Akaike		(-)
B	concentration en bulles		(-)
c	circularité d'un cristal (chap. B)		%
	vitesse du son dans le liquide (chap. C)		$\text{m}.\text{s}^{-1}$
C	circularité moyenne des cristaux (chap. B)		%
	vitesse du son dans le liquide à la paroi (chap. C)		$\text{m}.\text{s}^{-1}$
d	diamètre équivalent		m
E	coefficient dans l'équation de la réponse		
f	fréquence		s^{-1}
h	enthalpie		$\text{J}.\text{kg}^{-1}$
H	enthalpie à la paroi		$\text{J}.\text{kg}^{-1}$
\hbar	constante de Planck	$6,626.10^{-34}$	J.s
k	nombre de facteurs d'un plan d'expérience (chap. B)		(-)
	coefficient polytropique (chap. C)		(-)
k_B	constante de Boltzmann	$1,380.10^{-23}$	$\text{J}.\text{K}^{-1}$
L	taille moyenne des cristaux (chap. B)		m
	chaleur latente de solidification (chap. C)		$\text{J}.\text{kg}^{-1}$
m	constante équation de Tait		(-)
M	masse molaire		$\text{kg}.\text{mol}^{-1}$
n	nombre de molécules formant un germe cristallin		(-)
N	nombre de nuclei		(-)
\mathcal{N}_A	nombre d'Avogadro	$6,022.10^{23}$	mol^{-1}
p	périmètre d'un cristal (chap. B)		m
	pression (chap. C)		Pa
P	puissance acoustique (chap. B)		u.a.
	pression acoustique à la paroi (chap. C)		Pa
r	rayon d'un germe cristallin (chap. B)		m
	coordonnée radiale (chap. C)		m
R	rayon d'une bulle de cavitation		m
\bar{R}	rayon du noyau dur de Van der Waals		m
R^2	coefficient de corrélation		(-)
\mathcal{R}	constante de gaz parfaits	8,314	$\text{J}.\text{kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$
s	entropie		$\text{J}.\text{kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$
S	section d'un cristal		m^2

t	temps	s
T	température	K
u	vitesse	m.s^{-1}
U	vitesse à la paroi	m.s^{-1}
V	volume	m^3
y	réponse	
z	constante sur une courbe caractéristique	$\text{m}^3.\text{s}^{-2}$
Z	constante sur une courbe caractéristique à la paroi	$\text{m}^3.\text{s}^{-2}$

Lettres grecques

α	paramètre matrice de Box-Wilson	(-)
β	constante équation de Tait	Pa
γ	énergie interfaciale	J.m^2
ΔL	dispersion en taille des cristaux	m
ΔT	sous-refroidissement	K
ΔG	énergie d'activation	J.mol^{-1}
θ	angle	
μ	potentiel chimique (chap. B) viscosité (chap. C)	J.mol^{-1} Pa.s
ρ	masse volumique	kg.m^3
σ	tension superficielle	J.m^2
ϕ	potentiel de vitesse	$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$
χ	nombre de bulles	(-)
ω	pulsation	s^{-1}
Ω	volume d'un germe cristallin	m^3

Indices

0	initial
A	acoustique
adj	ajusté
B	bulle
B	bulle
C	point centre
Cr	critique
D	diffusion
E	points étoile
F	points factoriels

G	gaz
hét	hétérogène
L	liquide
m	fusion
max	maximum
P	puissance acoustique
r	résonance
ref	référence
s	saturation ou solide
sl	solide-liquide
sol	solution
T	température
∞	infini

Exposants

* critique

Table des matières

Chapitre A : Contexte et objectifs

A.1	Intérêt de l'étude dans le contexte de la lyophilisation	19
A.2	Les différentes techniques de déclenchement de la nucléation de glace dans des solutions aqueuses	21
A.2.1	Relèvement de la température moyenne de nucléation	22
A.2.1.1	Additifs	22
A.2.1.2	Traitement de surface du flacon	22
A.2.1.3	Vitesse de refroidissement	22
A.2.2	Contrôle de la température de nucléation	23
A.2.2.1	Champ électrique	23
A.2.2.2	Variation de pression	24
A.2.2.2.a	<i>Méthode par détente rapide haute pression</i>	24
A.2.2.2.b	<i>Congélation de surface induite par dépression</i>	25
A.2.2.3	Brouillard de glace ou "ice fog"	26
A.2.2.4	Ultrasons	26
A.3	Objectifs de l'étude et plan du mémoire	28

Chapitre B : Caractérisation expérimentale de la géométrie des cristaux de glace obtenus par congélation de solutions aqueuses en flacons déclenchée par ultrasons

B.1	Synthèse bibliographique sur les facteurs influents de la nucléation par ultrasons	31
B.1.1	Introduction	31
B.1.2	Influence de la température de nucléation	31
B.1.3	Influence des facteurs acoustiques	37
B.1.3.1	Puissance des ultrasons	37
B.1.3.2	Fréquence des ultrasons	39
B.1.4	Facteurs liés au produit	39

B.1.4.1	Concentration en bulles d'air	39
B.1.4.2	Propriétés du liquide	40
B.2	Dispositifs et protocoles expérimentaux	41
B.2.1	Dispositif expérimental de sono-congélation	41
B.2.1.1	Mesurage de la température	42
B.2.1.2	Mesurage de la puissance acoustique	43
B.2.2	Dispositif expérimental d'observation des cristaux de glace	44
B.2.2.1	Principe de la microscopie optique en chambre froide	44
B.2.2.2	Validation de la méthode	45
B.2.2.3	La chambre froide	46
B.2.2.4	Le microscope et le microtome	47
B.2.3	Mode opératoire général	47
B.2.3.1	Congélation assistée par ultrasons (sono-congélation)	47
B.2.3.2	Observation des cristaux	49
B.3	Modélisation par les plans d'expérience	51
B.3.1	Facteurs, réponses et matrices d'expérience	51
B.3.1.1	Facteurs et réponses	51
B.3.1.2	Matrices d'expérience	52
B.3.2	Etudes préliminaires	54
B.3.2.1	Adaptation du mode opératoire de solidification	54
B.3.2.2	Recherche des facteurs les plus influents	56
B.3.3	Corrélations expérimentales et surfaces de réponse	57
B.3.3.1	Choix du modèle	57
B.3.3.2	Résultats de la modélisation et discussion	60
B.3.3.2.a	<i>Taille moyenne des cristaux (L)</i>	60
B.3.3.2.b	<i>Circularité moyenne des cristaux (C)</i>	63
B.3.3.2.c	<i>Dispersion de la taille des cristaux (ΔL)</i>	66
B.4	Conclusions	70

Chapitre C : Modèle théorique de la nucléation primaire de glace déclenchée par ultrasons

C.1	Synthèse bibliographique sur la cavitation acoustique et les mécanismes de déclenchement de la nucléation de glace associés	72
C.1.1	Cavitation acoustique	72
C.1.1.1.a	<i>Seuils de cavitation</i>	74
C.1.1.1.b	<i>Rayon de résonance</i>	74
C.1.1.1.c	<i>Bulles sous leur taille de résonance</i>	74
C.1.1.1.d	<i>Bulles au dessus de leur taille de résonance</i>	76
C.1.1.1.e	<i>Paramètres acoustiques et cavitation transitoire</i>	76

C.1.2 Mécanismes de déclenchement de la nucléation	78
C.2 Dynamique de la paroi de la bulle	81
C.2.1 Théorie d'après la littérature	81
C.2.1.1 Equation de Rayleigh-Plesset	81
C.2.1.2 Equations de Rayleigh-Plesset généralisées	83
<i>C.2.1.2.a Approximation acoustique</i>	83
<i>C.2.1.2.b Hypothèse de Kirkwood-Bethe</i>	84
<i>C.2.1.2.c Approche de Prosperetti</i>	87
C.2.2 Résultats de cette étude	87
C.2.2.1 Evolution du rayon de la bulle	88
C.2.2.2 Vitesse et pression à la paroi lors du collapse	90
C.2.2.3 Influence des propriétés du liquide et des paramètres opératoires	92
<i>C.2.2.3.a Compressibilité du liquide</i>	92
<i>C.2.2.3.b Coefficient polytropique (k)</i>	93
<i>C.2.2.3.c Paramètres opératoires (amplitude et fréquence de l'onde acoustique) et rayon de la bulle</i>	95
C.3 Champ de pression dans le liquide	96
C.3.1 Théorie d'après la littérature	96
C.3.2 Résultats de cette étude	97
C.3.2.1 Profils de vitesse et de pression	97
C.3.2.2 Pression maximale	99
C.4 Cinétique de nucléation	101
C.4.1 Théorie d'après la littérature	101
C.4.1.1 Définitions	102
C.4.1.2 Nucléation primaire homogène	102
C.4.1.3 Nucléation primaire hétérogène	103
C.4.1.4 Force motrice	104
C.4.1.5 Cinétique de nucléation	104
C.4.1.6 Nucléation dans une solution sous forte pression	106
C.4.1.7 Propriétés thermophysiques de l'eau et de la glace	107
<i>C.4.1.7.a Modèle thermodynamique pour l'eau et la glace haute pression dans le domaine 0-2200 MPa et 180-360 K</i>	107
<i>C.4.1.7.b Energie interfaciale eau/glace et énergie d'activation pour la diffusion moléculaire</i>	111
C.4.2 Résultats de cette étude	113
C.5 Nombre de nuclei formés	114
C.5.1 Théorie	114
C.5.2 Résultats	115
C.5.2.1 Nombre de nuclei formés autour d'une bulle en fonction de sa taille initiale	115
C.5.2.2 Nombre de nuclei formés dans 1ml d'eau en fonction de la température et de la pression acoustique	116
C.6 Conclusions	117

Chapitre D : Conclusions et perspectives

Références bibliographiques

Annexes

I	Nucléation de cristaux organiques (sonocristallisation)	129
II	Nucléation secondaire (fragmentation)	133
III	Choix des modèles pour la prédiction de la circularité et de la dispersion de la taille des cristaux	136
IV	Etude des surfaces de réponse	139
IV.1	Coupes transversales : tableau de mesures	139
IV.2	Coupes longitudinales : tableau de mesures	140
IV.3	Performances statistiques des modèles	141
V	Exemple de modèle de sonocristallisation en solution : Virone	142
V.1	Calcul du champ de pression autour d'une bulle	142
V.2	Calcul du taux de nucléation en fonction de la pression	142
V.3	Calcul du nombre de nuclei formés	144
VI	Notions de base sur les plans d'expérience	146
VI.1	Intérêt des plans d'expérience : exemple de la pesée	146
	Stratégie 1 : les objets sont pesés 1 par 1	146
	Stratégie 2 : les objets sont pesés 2 par 2	147
	Stratégie 3 : les objets sont pesés 3 par 3	147
	Stratégie 4	148
	Conclusion	149
VI.2	La régression multilinéaire	149
	Estimation des paramètres	149
	Propriétés	151
	<i>Espérance des paramètres estimés</i>	<i>151</i>
	<i>Variance des paramètres du modèle estimés</i>	<i>151</i>
	<i>Variance de l'estimation de la réponse</i>	<i>151</i>
	<i>Variance des résidus</i>	<i>151</i>
	Choix de la matrice d'expérience	152
	<i>Critère de O-optimalité</i>	<i>152</i>

<i>Critère de D-optimalité</i>	152
<i>Critère de A-optimalité</i>	152
<i>Critère de G-optimalité</i>	153
<i>Critère d'isovariance par rotation</i>	153
Evaluation de la régression	153
<i>Evaluation globale</i>	153
<i>Evaluation individuelle des coefficients</i>	155
<i>Etude des résidus (détection de points aberrants et influents)</i>	156
VI.3 Compléments	159
Test d'hypothèse	159
Espérance et variance	160
<i>Variable aléatoire</i>	160
<i>Vecteur aléatoire</i>	161

Liste des figures

Figure A-1: Diagramme d'état de l'eau pure et d'une solution contenant un soluté (d'après Marin 2000).....	20
Figure A-2: Distributions en fréquence des températures de nucléation spontanée pour 3 différentes solutions (d'après Nakagawa 2006)	21
Figure A-3 : Distribution des températures de nucléation pour chaque méthode employée	23
Figure A-4 : Dispositif expérimental d'électrocongélation (d'après Petersen 2006)	24
Figure A-5 : Méthode HPSF avec un gel d'agar-agar à 210 MPa produisant un sous-refroidissement de plus de 20 K.....	25
Figure A-6 : Evolution de la température d'un échantillon de mannitol 10 % w/w refroidit et soumis à une impulsion ultrasonore (US)	27
Figure B-1 : Vitesse de sublimation en fonction de la température de nucléation. Les différents symboles indiquent différentes méthodes de contrôle de la nucléation (d'après Searles 2001)	32
Figure B-2 : Durée de sublimation en fonction de la température de nucléation. L'étoile indique le déclenchement spontané de la nucléation (d'après Petersen 2006).....	33
Figure B-3 : Images SEM de structures poreuses à différentes températures de nucléation : a) -1,5 °C, b) -8,5 °C, et c) -16,2 °C (d'après Petersen 2006).....	33
Figure B-4 : Vitesses de sublimation en fonction de la température de nucléation pour des solutions de 10 % mannitol (A) et 10 % sucrose (B) (les symboles pleins correspondent à de la nucléation spontanée, les vides à de la nucléation contrôlée par ultrasons (d'après Nakagawa 2006)	34
Figure B-5 : Temps de sublimation en fonction de la température de nucléation (d'après Passot 2007)	34
Figure B-6: Résistance au transfert de matière de la couche sèche de lyophilisats (dextran 5%) obtenus à différentes températures de nucléation (d'après Rambhatla 2004).....	35
Figure B-7 : Dispositif expérimental utilisé pour observer la solidification de l'eau initiée par ultrasons (d'après Inada 2001)	37
Figure B-8 : Probabilité de changement de phase en fonction du sous-refroidissement pour de l'eau pure (d'après Inada 2001).....	37
Figure B-9 : Dispositif expérimental utilisé pour observer la solidification de l'eau initiée par ultrasons (d'après Zhang 2001).....	38
Figure B-10 : Photographies de la formation de cristaux de glace générés par une onde acoustique (d'après Zhang 2001)	38
Figure B-11 : Température de nucléation primaire de la glace dans une solution de sucrose 30% en fonction de la puissance des ultrasons (d'après Chow 2002).....	38

Figure B-12 : Probabilité de changement de phase de l'eau en fonction de la concentration en bulles présentes dans l'échantillon.....	40
Figure B-13 : Schéma du dispositif expérimental de sono-congélation.....	42
Figure B-14 : Thermocouple type K TCdirect 402-716	42
Figure B-15 : Puissance acoustique caractérisée par l'élévation de température (méthode calorimétrique) en fonction de l'amplitude du signal du générateur pour différentes forces d'application	44
Figure B-16 : Principe de la méthode de microscopie optique par réflexion	45
Figure B-17 : Comparaison entre le diamètre équivalent des cristaux de glace mesuré par microscopie optique et celui des pores mesuré par MEB (d'après Hottot 2005)..	46
Figure B-18 : Intérieur de la chambre froide	46
Figure B-19 : Microtome Leica 2000R et microscope Leica MZ12	47
Figure B-20 : Nombre de bulles dans un échantillon d'eau pure après 30 secondes d'agitation en fonction du temps de repos (d'après Zhang 2001).....	48
Figure B-21 : Cinétiques relatives de nucléation et de croissance cristalline en fonction de la température.	49
Figure B-22 : Représentation schématique des plans de coupe transversaux (a) et longitudinaux (b).....	50
Figure B-23 : Schéma d'une matrice d'expérience de type Box-Wilson à 2 facteurs	54
Figure B-24 : Influence du temps d'exposition aux ultrasons sur la taille moyenne des cristaux d'après un plan factoriel à deux niveaux	55
Figure B-25 : Influence de la température pendant la phase de cristallisation sur la taille des cristaux d'après un plan factoriel à deux niveaux	55
Figure B-26 : Effet du sous-refroidissement, de la puissance acoustique et de la concentration en bulles d'après un plan d'expériences factoriel à deux niveaux.....	56
Figure B-27 : Sélection du modèle : taille moyenne des cristaux dans le plan transversal	59
Figure B-28 : Sélection du modèle : taille moyenne des cristaux dans le plan longitudinal	59
Figure B-29 : Taille moyenne des cristaux : coefficients du modèle – coupes transversales (a).....	60
Figure B-30 : Taille moyenne des cristaux : intervalle de confiance à 95 % (μm) de la surface de réponse – coupes transversales (a) et longitudinales (b)	60
Figure B-31 : Etude de la taille moyenne des cristaux : résidus du modèle en fonction de la réponse mesurée – coupes transversales (a) et longitudinales (b).....	61
Figure B-32 : Etude de la taille moyenne des cristaux (μm) dans le plan transversal : surface de réponse modélisée et images microscopiques.....	62
Figure B-33 : Etude de la taille moyenne des cristaux (μm) dans le plan longitudinal : surface de réponse modélisée et images microscopiques.....	63
Figure B-34 : Circularité moyenne des cristaux : coefficients du modèle – coupes transversales (a) et longitudinales (b)	63

Figure B-35 : Circularité moyenne des cristaux : intervalle de confiance à 95 % (μm) de la surface de réponse – coupes transversales (a) et longitudinales (b).....	64
Figure B-36 : Circularité moyenne des cristaux : résidus du modèle en fonction de la réponse mesurée – coupes transversales (a) et longitudinales (b).....	64
Figure B-37 : Circularité moyenne des cristaux (%) dans le plan transversal : surface de réponse modélisée.....	65
Figure B-38 : Circularité moyenne des cristaux (%) dans le plan longitudinal : surface de réponse modélisée.....	65
Figure B-39 : Dispersion de la taille des cristaux : coefficients du modèle – coupes transversales (a) et longitudinales (b).....	66
Figure B-40 : Dispersion de la taille des cristaux : intervalle de confiance à 95 % (μm) de la surface de réponse – coupes transversales (a) et longitudinales (b).....	67
Figure B-41 : Dispersion de la taille des cristaux : résidus du modèle en fonction de la réponse mesurée – coupes transversales (a) et longitudinales (b).....	67
Figure B-42 : Dispersion de la taille des cristaux (μm) dans le plan transversal : surface de réponse modélisée.....	68
Figure B-43 : Dispersion de la taille des cristaux (μm) dans le plan longitudinal : surface de réponse modélisée.....	68
Figure C-1 : Illustration des deux modes de cavitation.....	73
Figure C-2 : Evolution temporelle du rayon d'une bulle soumise à un champ de pression acoustique - cavitation stable et transitoire (d'après Neppiras 1980).....	76
Figure C-3 : Seuil de cavitation transitoire exprimé en seuil de pression acoustique en fonction du rayon initial R_0 de la bulle de gaz, dans de l'eau à 20°C et à la pression atmosphérique, pour plusieurs fréquences d'excitation.	77
Figure C-4 : Diagramme d'équilibre liquide-solide d'eau.....	78
Figure C-5 : Temps d'induction des nuclei de glace pour deux intensités d'onde de choc en fonction de l'épaisseur de l'échantillon (d'après Dolan 2004).....	79
Figure C-6 : Rayon de la bulle en fonction du temps, en cavitation stable (a) et transitoire (b).....	88
Figure C-7 : Taille maximale de la bulle en fonction de la pression acoustique ($R_0 = 5\mu\text{m}$, $f = 25\text{ kHz}$).....	88
Figure C-8 : Evolution du rayon d'une bulle de cavitation pour plusieurs valeurs de pressions acoustiques (en bar) – Comparaison qualitative entre nos calculs et ceux de la littérature.....	90
Figure C-9 : (a) Rayon de la bulle, vitesse et pression à la paroi en fonction du temps ; (b) Zoom sur le collapse. ($P_A = 1,3\text{ bar}$, $R_0 = 5,2\ \mu\text{m}$, $f = 29\text{ kHz}$).....	91
Figure C-10 : Vitesse maximale atteinte par la paroi calculée en prenant en compte ou non la compressibilité du liquide ($f = 29\text{ kHz}$; $R_0 = 4\ \mu\text{m}$).....	92
Figure C-11 : Evolution du rayon d'une bulle de 4 μm de rayon ambiant soumise à une onde de pression acoustique de fréquence 29 kHz et d'amplitude 1,4 bar pour deux coefficient polytropiques différents.....	93

Figure C-12 : Vitesse maximale de la paroi en fonction de la pression acoustique pour deux coefficients polytropiques	94
Figure C-13 : Vitesse et pression maximales à la paroi de la bulle en fonction de son rayon initial pour plusieurs amplitudes de pression acoustiques ($f = 29$ kHz).....	95
Figure C-14 : Vitesse et pression maximales à la paroi de la bulle en fonction de son rayon initial pour plusieurs fréquences ($P_A = 1,4$ bar)	96
Figure C-15 : Profils de pression et de vitesse dans le liquide avant le collapse	98
Figure C-16 : Profils de pression et de vitesse dans le liquide après le collapse	98
Figure C-17 : Différence entre la pression maximale à la paroi et dans le liquide en fonction de la taille initiale de la bulle pour plusieurs amplitudes de pression acoustique	99
Figure C-18 : Comparaison des profils de pressions maximales entre nos calculs et ceux de la littérature (conditions opératoires décrites dans le tableau suivant)	100
Figure C-19 : Energie libre d'activation de germination en fonction de la taille du germe (d'après Boistelle 1985)	103
Figure C-20 : Courbe d'équilibre liquide-solide de l'eau calculée avec l'équation (61)	108
Figure C-21 : Masse volumique de la glace et de l'eau dans les conditions d'équilibre en fonction de la pression	110
Figure C-22 : Chaleur latente de fusion de la glace le long de la courbe de fusion en fonction de la pression calculée d'après l'équation (67).....	111
Figure C-23 : (a) : Energie interfaciale eau/glace en fonction de la température pour plusieurs auteurs – (b) :Energie d'activation pour la diffusion moléculaire en fonction de la température selon plusieurs auteurs (d'après Pruppacher 1994).....	112
Figure C-24 : Taux de nucléation J ($\# \cdot \mu\text{m}^{-3} \cdot \text{ns}^{-1}$) en fonction de la température et de la pression calculé d'après l'équation 59.....	113
Figure C-25 : Nombre de nuclei de glace formés en fonction de la taille de la bulle	115
Figure C-26 : Nombre de nuclei formés par sononucléation dans un échantillon de 1ml d'eau pure en fonction de l'amplitude de l'onde de pression acoustique et de la température.....	116
Figure 1 : Distribution en taille de cristaux d'hexacetate sorbitol pour plusieurs modes d'exposition aux ultrasons (d'après Ruecroft 2005).....	131
Figure 2 : Nombre de cristaux formés après nucléation primaire en fonction de la durée d'exposition : a) 4,5 W ; b) 4 W (d'après Miyasaka 2006)	131
Figure 3 : Taille moyenne des cristaux finaux en fonction de la durée d'exposition : a) 4,5 W ; c) 4 W (d'après Miyasaka 2006).....	132
Figure 4 : Visualisation microscopique de la fragmentation de cristaux de glace dans de l'eau (largeur d'une image 0,96 mm) (d'après Chow 2004).....	134
Figure 5 : Visualisation microscopique de la fragmentation de cristaux de glace dans une solution de sucre (largeur d'une image 0,92 mm) (d'après Chow 2004).....	134

Figure 6 : Action des ultrasons sur la distribution en taille des cristaux dans une solution de sucrose (d'après Acton 1992).....	135
Figure 7 : Sélection du modèle : circularité des cristaux dans le plan transversal ..	137
Figure 8 : Sélection du modèle : circularité des cristaux dans le plan longitudinal	137
Figure 9 : Sélection du modèle : homogénéité de la taille des cristaux dans le plan transversal	138
Figure 10 : Sélection du modèle : homogénéité de la taille des cristaux dans le plan longitudinal	138
Figure 11 : Profil de pression dans le liquide consécutif à l'effondrement d'une bulle de cavitation (d'après Virone 2006).....	142
Figure 12 : Vitesse de nucléation en fonction de la pression pour plusieurs sursaturations initiales (d'après Virone 2006).....	144
Figure 13 : Exemple de point exagérément influent	159

Liste des tableaux

Tableau B-1 : Surfaces spécifiques (SSA) de lyophilisats obtenus à différentes températures de nucléation	35
Tableau B-2 : Comparaison des différentes études traitant de l'influence de la température de nucléation sur la cinétique de dessiccation.....	36
Tableau B-3 : Caractéristiques et force d'application des ressorts du système de fixation du flacon	43
Tableau B-4 : Facteurs et réponses	52
Tableau B-5 : Valeurs physiques et normalisés des paramètres expérimentaux	54
Tableau B-6 : Nombre de points constituant les matrices d'expériences pour les plans de coupe transversales et longitudinales	54
Tableau C-1 : Valeurs des constantes et grandeurs physiques utilisées dans le modèle de calcul de la dynamique de la paroi de la bulle	87
Tableau C-2 : Comparaison de nos calculs de dynamique de la bulle avec la littérature.....	91
Tableau C-3 : Conditions opératoires des études considérées figure C-18.....	101
Tableau C-4 : Paramètres de l'équation de Simon-Gratzel (61) pour le calcul de la courbe d'équilibre liquide-solide de l'eau (d'après Choukroun 2007).....	108
Tableau C-5 : Paramètres pour le calcul des masses volumique de l'eau et de la glace (d'après Choukroun 2007)	109
Tableau C-6 : Distribution en taille des bulles présentes dans l'échantillon de 1 ml d'eau (d'après Zhang 2001)	115
Tableau 1 : Exemples d'utilisation d'ultrasons dans des procédés de cristallisation industriels (d'après Ruecroft 2005)	130
Tableau 2 : Résultats des mesures pour les coupes transversales.....	139
Tableau 3 : Résultats des mesures pour les coupes longitudinales.....	140
Tableau 4 : Performances statistiques des modèles	141
Tableau 5 : Exemple de la pesée : stratégie 1	146
Tableau 6 : Exemple de la pesée : stratégie 2.....	147
Tableau 7 : Exemple de la pesée : stratégie 3.....	148
Tableau 8 : Exemple de la pesée : stratégie 4.....	148
Tableau 9 : Tableau d'ANOVA	153

Chapitre A : Contexte et objectifs

A.1 Intérêt de l'étude dans le contexte de la lyophilisation

La lyophilisation, appelée autrefois cryo-dessiccation, est une opération de déshydratation d'un produit préalablement congelé, par sublimation. Le solvant sublimé est généralement l'eau, parfois un mélange d'eau et d'alcool. Cette technique, découverte par A. D'Arsonval et F. Bordas en 1906 fut développée pendant la seconde guerre mondiale avec le besoin croissant de plasma sanguin. Elle trouva son essor dans l'industrie alimentaire à partir de 1955 (café, extraits alimentaires divers, etc..), puis de nombreuses applications ont suivi dans l'industrie de la chimie fine et de la pharmacie. Ce procédé présente des avantages très considérables. Le produit se réhydrate instantanément, sa forme et son aspect sont bien conservés, sa qualité biochimique est bien supérieure à celle des produits séchés conventionnellement. La transition du produit de l'état congelé à l'état déshydraté, en l'absence d'eau liquide, réduit les possibilités de développement des réactions d'altération. Le développement de la lyophilisation dans les industries agroalimentaires est cependant limité par son coût et demeure bien inférieur à celui du séchage convectif, par atomisation ou par contact. La faible productivité en lyophilisation est due au fonctionnement sous vide poussé (de 10 Pa à 200 Pa selon le produit) et à basse température (de -40 °C à -80 °C selon le produit), et à la nature le plus souvent discontinue de l'opération, avec des durées de traitement très importantes (d'une dizaine d'heures à plusieurs jours). Tous ces facteurs combinés conduisent aussi à des frais d'exploitation extrêmement élevés (consommation énergétique de 1500 à 2500 kWh par tonne d'eau à éliminer). En conséquence, la lyophilisation n'est mise en oeuvre que pour des produits ayant une forte valeur ajoutée dans les secteurs de la pharmacie (vaccins, sérums, anticorps, hormones) et des biotechnologies (enzymes, levains) car ce procédé est le seul leur permettant de préserver la propriété essentielle du produit, à savoir l'activité biologique et/ou médicamenteuse du principe actif tout au long du stockage à température proche de l'ambiante.

Le procédé de lyophilisation se décompose en 3 étapes : la congélation (solidification de l'eau, trajet A fig. A-1), la dessiccation primaire (sublimation de la glace, trajet C fig. A-1), et la dessiccation secondaire (désorption de l'humidité résiduelle). Le déroulement de l'une de ces étapes dépend de celui de la précédente. Par exemple, les cristaux de glace formés lors de la congélation laissent place à des pores après sublimation de l'eau lors de l'étape de dessiccation primaire et la vitesse de transfert de la vapeur d'eau à travers cette matrice poreuse est directement fonction de leur taille, i.e. de la taille des cristaux de glace. La taille de ces cristaux dépend elle-même essentiellement de la température de nucléation de la solution, c'est-à-dire la température à laquelle les premiers cristaux se forment (Searles 2001, Passot 2007, Nakagawa 2006 et 2006b, Hottot 2008). Certaines propriétés du

lyophilisat, comme sa réhydratabilité ou sa stabilité physico-chimique, dépendent également de la taille de ses pores.

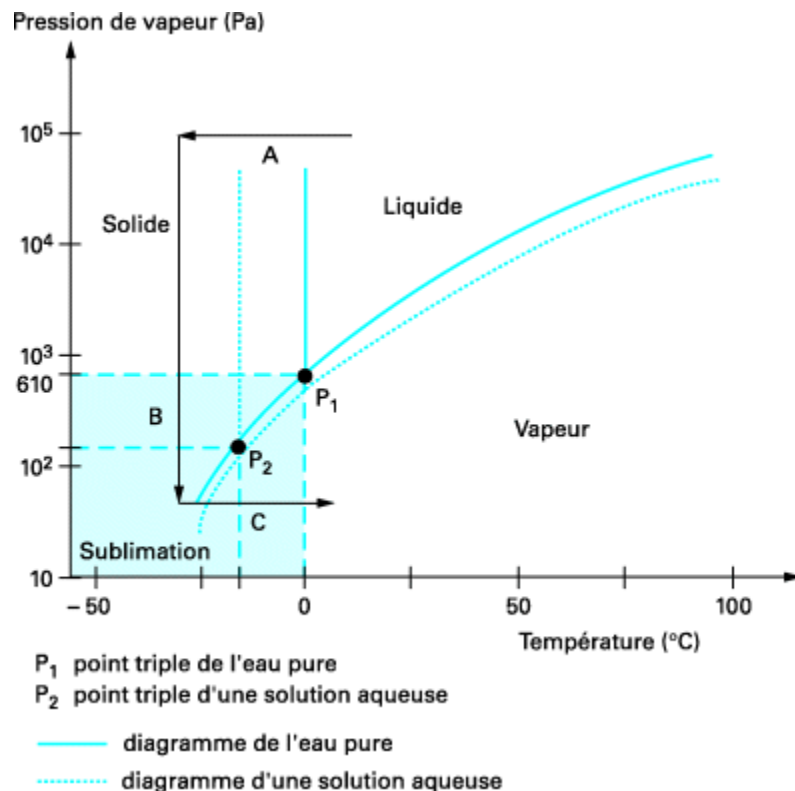


Figure A-1: Diagramme d'état de l'eau pure et d'une solution contenant un soluté (d'après Marin 2000)

La nucléation est cependant un phénomène stochastique, ce qui signifie qu'elle peut apparaître dans une large gamme de température, comme illustré par la largeur des distributions des fréquences de température de nucléation spontanée présentées figure A-2. Pour les 3 solutions la température moyenne de nucléation vaut environ -8 °C mais elle peut varier dans une gamme allant de -1 °C à -15 °C. Ainsi, durant la lyophilisation d'un ensemble de flacons, tous ne vont pas nucléer à la même température et ne vont pas donc nécessiter la même durée de sublimation. Cette différence de flacon à flacon impose soit de rallonger la durée du procédé afin que tous les flacons puisse achever leur sublimation, soit de rejeter ensuite la fraction des flacons qui ne sera pas conforme. Le caractère aléatoire de la nucléation complique également l'extrapolation du procédé. En effet, dans un environnement de laboratoire dont l'air (et donc les solutions) est plus chargé en particules que celui d'un environnement de production, les flacons vont nucléer en moyenne à une température plus élevée du fait de la présence de nucléation hétérogène.

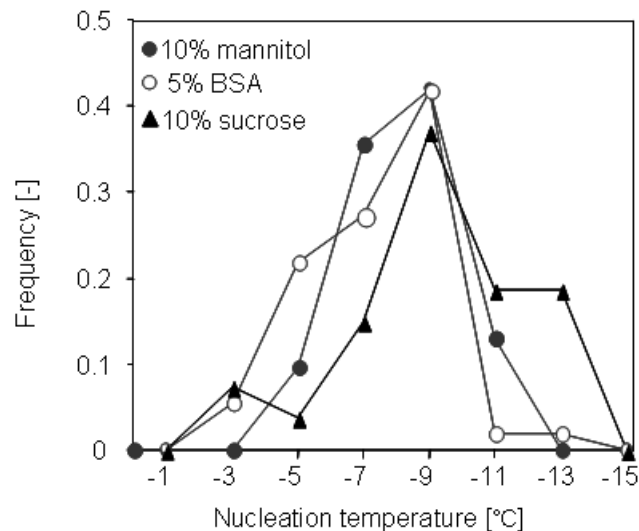


Figure A-2: Distributions en fréquence des températures de nucléation spontanée pour 3 différentes solutions (d'après Nakagawa 2006)

La maîtrise du déclenchement de la nucléation de la glace est donc d'une importance capitale pour des procédés industriels, tel que la lyophilisation, où la taille des cristaux détermine la viabilité des produits. La congélation des produits alimentaires, le stockage et le transfert du "froid" par coulis de glace, ou encore la cryoconservation des tissus vivants constituent autant de domaines concernés par le contrôle de la taille des cristaux de glace. L'objectif général de la présente étude est la contribution à la maîtrise de la taille des cristaux lors de la congélation en flacons, telle qu'elle est opérée en lyophilisation.

A.2 Les différentes techniques de déclenchement de la nucléation de glace dans des solutions aqueuses

Historiquement ce sont Roy et Pikal qui, en observant que dans les flacons contenant des thermocouples la nucléation se déclenchait plus tôt et que la dessiccation primaire était plus rapide, ont mis en évidence l'influence de la température de nucléation sur la cinétique de sublimation. Koch (1991) a montré qu'il existait une relation de proportionnalité entre, d'une part, les paramètres de solidification directionnelle (vitesse d'avancée du front de solidification et gradient de température à l'interface solide/liquide) et la structure cristalline du produit (espacement des dendrites) et, d'autre part, entre la structure cristalline et la cinétique de sublimation. Cet auteur a ensuite caractérisé le procédé de congélation en terme de vitesse de refroidissement, paramètre plus facilement accessible. La durée de l'étape

de lyophilisation peut ainsi être réduite d'environ 30 % lorsque l'on diminue la vitesse de refroidissement lors de la solidification de 1 K/min (Kochs 1993).

Diverses méthodes ont été proposées afin de modifier la température de nucléation de la glace dans des solutions aqueuses. Certaines ne font que relever en moyenne la température à laquelle la nucléation apparaît tandis que d'autres permettent de déclencher la nucléation à une température souhaitée.

A.2.1 Relèvement de la température moyenne de nucléation

A.2.1.1 Additifs

Plusieurs formes d'additifs peuvent être employées afin d'augmenter la température de nucléation. Certaines bactéries comme *Pseudomonas Syringae* synthétisent des protéines qui favorisent la nucléation de glace. Des composés organiques tels que l'iodure d'argent (AgI) ont un effet similaire. Plus généralement tout additif ou élément contaminant peut être assimilé à un agent nucléant qui va favoriser la nucléation hétérogène. Ainsi des solutions préparées dans un environnement contenant une concentration élevée en particules auront une température de nucléation plus élevée que d'autres préparés dans un environnement plus stérile. Cependant, ces additifs ne sont généralement pas admissibles par les réglementations pharmaceutiques.

A.2.1.2 Traitement de surface du flacon

Un traitement de la surface interne du flacon (création d'entailles, ajout de rugosité, rayures) peut également être employé pour favoriser la nucléation hétérogène.

A.2.1.3 Vitesse de refroidissement

L'augmentation de la vitesse de refroidissement d'une solution tend également à augmenter la température de nucléation. Les effets de cette méthode sont toutefois assez aléatoires. Searles (2001) a montré que la variation de la vitesse de refroidissement dans une gamme allant de 0,05 à 1 K/min n'avait pas d'effet significatif sur la température de nucléation pour une solution d'HES à 10% massique. Par ailleurs, Hottot (2008) a mesuré une augmentation de cette température de -9,6 °C à -4,7 °C lorsque la vitesse passe de 0,3 à 1,7 K/min dans une solution de mannitol 10%.

Les très larges distributions des fréquences de nucléation obtenues à l'aide de ces différentes techniques et compilées par Searles (figure A-3) indiquent bien que ces méthodes ne font qu'augmenter en moyenne la température de nucléation sans en augmenter la reproductibilité, la nucléation demeurant encore un phénomène aléatoire.

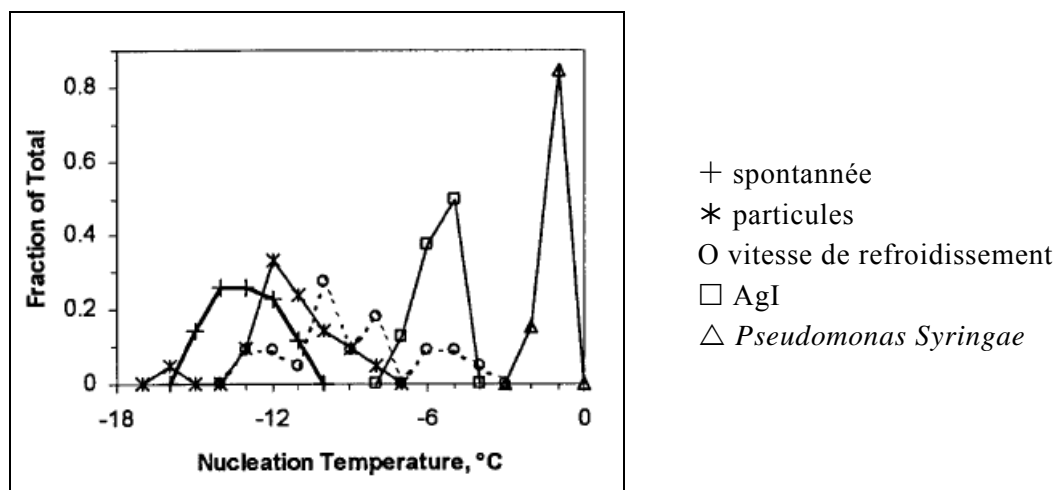


Figure A-3 : Distribution des températures de nucléation pour chaque méthode employée (d'après Searles 2001)

A.2.2 Contrôle de la température de nucléation

A.2.2.1 Champ électrique

Petersen (2006) a montré qu'un champ électrique d'environ 10^6 V/mm avait le potentiel de déclencher la nucléation de glace dans diverses solutions aqueuses (eau pure, HES, glucose, sucrose, mannitol et glycérine) avec une très bonne reproductibilité. Par exemple pour une solution de mannitol à 10 % la nucléation est déclenchée avec un sous-refroidissement minimum de 2,5 K avec un écart type de 0,4 K. La température de nucléation peut être relevée dans une solution d'HES 10 % massique jusqu'à une valeur de $-1,5$ °C, alors que cette dernière n'apparaît de manière spontanée qu'à des températures comprises entre $-11,5$ °C et $-17,1$ °C. Cette technique d'électrocongélation requiert une électrode ou un tube en contact avec la solution, comme représenté figure A-4, ce qui est proscrit pour une application industrielle en lyophilisation. Il serait de plus très coûteux d'extrapoler cette technique à un nombre très important de flacons, chacun nécessitant une électrode. Enfin cette méthode n'est pas applicable à des solutions qui contiennent un grand nombre d'espèces ioniques.

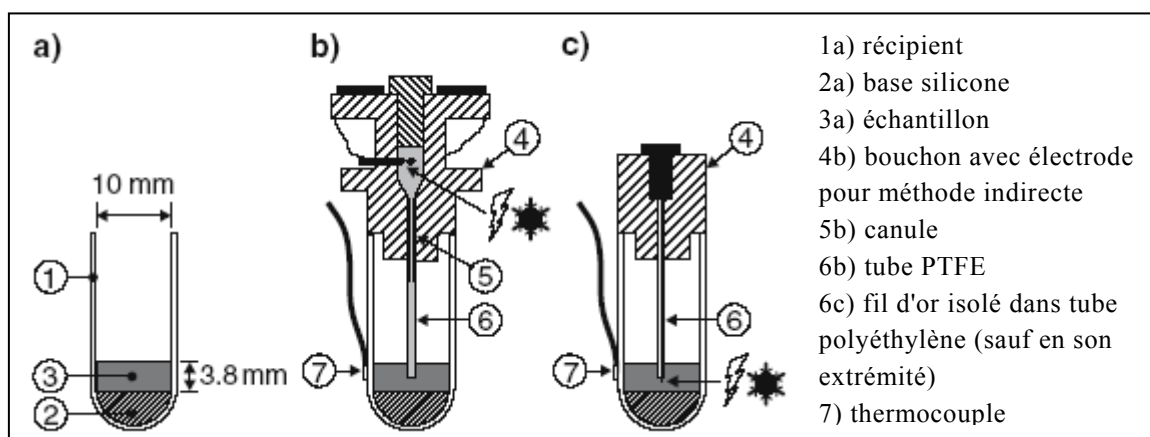


Figure A-4 : Dispositif expérimental d'électrocongélation (d'après Petersen 2006)

Un brevet d'Owada (2007) fait cependant état de l'effet inverse : l'application d'un champ électrique oscillant à un objet à congeler empêcherait la formation de cristaux de glace jusqu'à $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$. Cependant, par rapport au dispositif de Petersen celui d'Owada présente certaines différences. D'abord le produit à congeler n'est pas une solution donc contient une fraction d'eau moindre. Ensuite les électrodes sont externes au produit à congeler. De plus, l'intensité du champ électrique est beaucoup plus faible et reste inférieure à 500 V/mm et ce champ est oscillant (fréquence de 250 kHz à 3 MHz). Enfin le produit est également sujet à un champ magnétique d'une intensité comprise entre 1 et 10000 Gauss . Selon cet auteur le fait d'appliquer simultanément ces deux champs transforme l'eau libre contenue dans les hydrates (protéines et glucides) en eau liée plus difficilement congelable.

Enfin, les études expérimentales fondamentales de Choi (2005) ont démontré qu'il était possible, à l'échelle nanométrique, de solidifier de l'eau pure à température ambiante avec un champ électrique d'une intensité de 1000 V/mm .

A.2.2.2 Variation de pression

A.2.2.2.a Méthode par détente rapide haute pression

Cette méthode, dite encore High Pressure Shift Freezing (HPSF), dont le principe est représenté figure A-5, consiste à soumettre la solution à une variation rapide de pression qui induit une modification de l'équilibre thermodynamique et la production instantanée de glace. L'échantillon, initialement à l'état liquide dans les conditions ambiantes, est d'abord comprimé jusqu'à une pression très élevée. Ensuite il est refroidi à cette pression jusqu'à ce que sa température soit légèrement supérieure à la température de congélation. Finalement, la pression est relâchée rapidement, ce qui déplace le point de fusion et génère un fort sous-refroidissement qui déclenche la

nucléation. Par exemple une pression de 210 MPa va produire un sous-refroidissement de plus de 20 K pour une solution d'agar contenant 99 % d'eau.

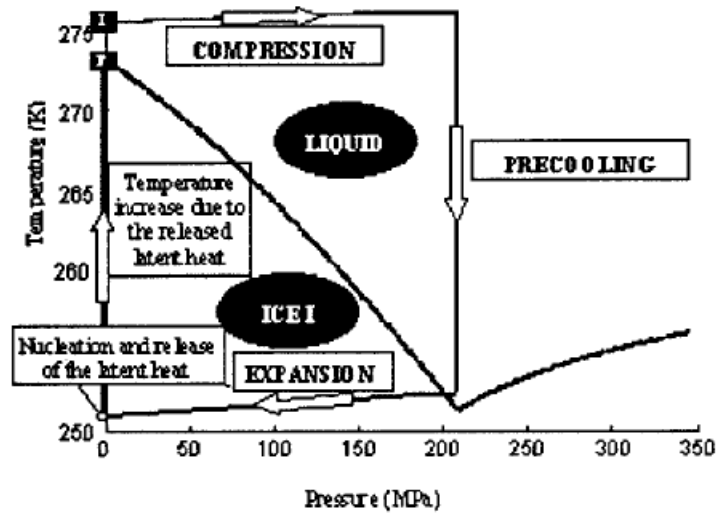


Figure A-5 : Méthode HPSF avec un gel d'agar-agar à 210 MPa produisant un sous-refroidissement de plus de 20 K

A.2.2.2.b Congélation de surface induite par dépression

Dans cette méthode, la température des flacons est d'abord stabilisée à environ 10 °C. La chambre est ensuite mise sous vide à environ 1 mbar ce qui provoque la congélation en surface de la solution sur une profondeur de quelques millimètres. Le rétablissement de la pression ambiante et la baisse de la température provoquent alors la croissance des cristaux précédemment formés (Kramer 2001). Un inconvénient majeur de cette méthode est le risque important d'ébullition de la solution lors de la mise sous vide.

Une méthode basée sur le même principe mais visant à éviter l'ébullition a été brevetée par Gasteyer (2007). Selon cette méthode la solution est d'abord amenée à une température proche de sa température de congélation dans une atmosphère faiblement pressurisée après quoi la pression est relâchée afin de déclencher la nucléation. La dépressurisation doit être assez rapide pour parvenir à l'effet recherché (moins de 10 secondes) et d'au moins 0,5 bar. Le dégazage de la solution pendant la chute de pression, conduit à la formation de bulles qui peuvent être à l'origine de la nucléation. Un autre mécanisme possible est que la baisse de pression du gaz dans la chambre provoque une diminution de sa température qui crée un point froid à la surface de la solution. Ce point froid pourrait également avoir pour origine l'évaporation d'une partie du liquide.

A.2.2.3 Brouillard de glace ou "ice fog"

La technique du "ice fog", en cours de développement en lyophilisation, consiste à ensemencer la solution avec de petits cristaux de glace. Ces derniers sont formés en introduisant un gaz froid tel que l'azote dans la chambre qui provoque la désublimation de la vapeur d'eau et la formation d'une suspension de très fines particules de glace appelée "ice fog". Certaines de ces particules vont pénétrer dans les flacons et initier la nucléation de glace à la surface de la solution. Une des difficultés majeures dans la mise en œuvre de cette méthode est d'initier simultanément la nucléation de manière uniforme et homogène dans l'ensemble du lot de flacons.

A.2.2.4 Ultrasons

La capacité des ultrasons à déclencher la nucléation de cristaux solides organiques (voir même métalliques), est connue depuis les années 70 et fait encore l'objet de nombreux travaux (Miyasaka 2006, Li 2003, Li 2006, Virone 2006, Guo 2005, Rucroft 2005) dont la présentation se trouve en annexe I. La première étude de leur effet sur la congélation de l'eau, montrant une augmentation de la température de la nucléation lors de l'exposition aux ultrasons a été effectuée par Chalmers (1964). D'autres études ont confirmé le potentiel des ultrasons à provoquer :

- 1) l'augmentation de la température de nucléation suite à une application en continue d'ultrasons sur un échantillon en cours de refroidissement (Chow 2005, Chow 2004, Chow 2003, Hozumi 2002);
- 2) le déclenchement avec plus ou moins de reproductibilité de la nucléation à un sous-refroidissement donné grâce à une impulsion ultrasonique (Inada 2001, Zhang 2001, Zhang 2003, Nakagawa 2006). La figure A-6 montre la capacité des ultrasons à déclencher la nucléation à différents niveaux de sous-refroidissements prédéfinis. La nucléation, repérée grâce à l'augmentation nette de la température de la solution, a lieu dans un délai très bref consécutivement à la sonication;
- 3) la formation de microcourants, pouvant être à l'origine d'une accélération des transferts de matière et de chaleur (Zheng 2006, Acton 1992), ou même avoir une influence sur la nucléation (Zhang 2003). Ce dernier point a été mis en avant par Zhang afin d'expliquer un retard de la nucléation par rapport à l'application des ultrasons observé dans certains cas. Des mesures PIV ont confirmé l'existence de ces microcourants, dont la source est probablement l'oscillation de la paroi des bulles de cavitation. Leurs vitesses (0,1 m/s) sont supérieures aux vitesses du courant engendré par les seules ondes de pression;

- 4) la fragmentation des cristaux de glace (Chow 2004, Acton 1992). En effet comme tout matériau fragile les cristaux vont avoir tendance à se fracturer s'ils sont soumis à des contraintes répétées, et les fragments formés permettent d'initier la nucléation secondaire. Les bulles de cavitation et les microcourants peuvent également favoriser la fragmentation mais leur présence n'est pas nécessaire. Un descriptif plus détaillé de cet effet est présenté annexe II.

Un seul auteur, Smith-Johannsen, cité par Hozumi (2002), a au contraire montré que l'application d'une onde ultrasonore permettait de maintenir de l'eau à l'état de surfusion. La fréquence de l'onde (1 MHz) était cependant supérieure aux fréquences préconisées pour les applications en congélation vues précédemment (20-40 kHz).

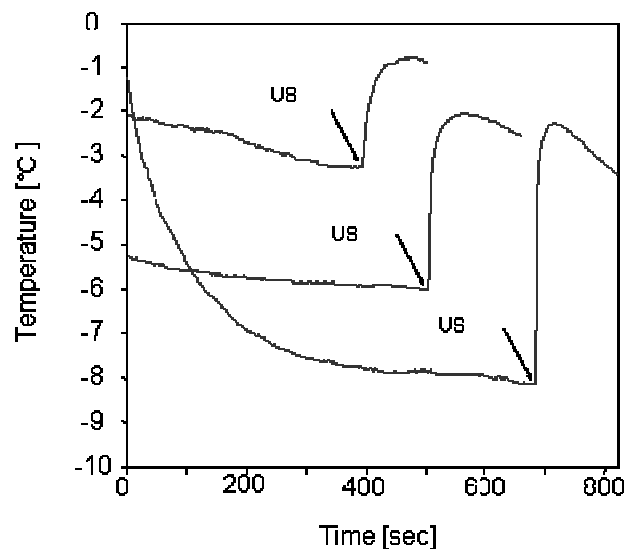


Figure A-6 : Evolution de la température d'un échantillon de mannitol 10 % w/w refroidi et soumis à une impulsion ultrasonore (US)

Les ultrasons, qui représentent l'une des techniques les plus prometteuses permettant de maîtriser la nucléation, font l'objet d'études des plus grands groupes de l'industrie agroalimentaire tels que Unilever et Procter et Gamble (Department of Food Science) (Chow 2003, Chow 2005). Une description des méthodes et dispositifs permettant le contrôle de la solidification de liquides a également fait l'objet d'un brevet (Acton 1992). C'est donc cette technique de déclenchement de la nucléation primaire qui a été retenue pour la présente étude. Une bibliographie plus exhaustive sera présentée dans les chapitres B et C, en différenciant les aspects expérimentation et modélisation. Les effets des ultrasons ayant pour conséquence d'induire des microcourants et de la nucléation secondaire ne feront pas l'objet de cette étude. Au contraire, dans les expériences présentées au chapitre B, le temps d'exposition aux ultrasons sera réduit au maximum afin d'éviter la fragmentation des cristaux.

A.3 Objectifs de l'étude et plan du mémoire

L'intérêt du déclenchement de la nucléation de glace lors de la congélation de produits à base d'eau et les avantages que présentent les ultrasons pour y parvenir ayant été rappelés, les objectifs de cette étude étaient les suivants :

- 1) corrélérer empiriquement les caractéristiques géométriques des cristaux de glace (taille et circularité) aux conditions opératoires (puissance acoustique et sous-refroidissement) dans le cas de la congélation d'une solution aqueuse de mannitol en flacons, dans une configuration identique à celle rencontrée en lyophilisation industrielle de produits pharmaceutiques.
- 2) prédire, sur la base théorique de la cavitation acoustique, le nombre de nuclei de glace formés dans un volume donné d'eau pure en fonction de la pression acoustique et du sous-refroidissement.

Ce premier chapitre a mis en évidence les enjeux que représente la maîtrise du déclenchement de la nucléation pour les procédés de congélation ou comportant une étape de congélation. Le recensement des différentes techniques permettant cette maîtrise laisse à penser que les ultrasons comptent très certainement parmi l'une des plus prometteuses.

Cependant, bien que leur capacité à déclencher la nucléation ait été largement démontrée, l'utilisation des ultrasons à l'échelle industrielle dans ce contexte est freinée faute d'études concernant les conséquences de cette technique sur les caractéristiques du produit. La caractérisation géométrique des cristaux de glace obtenus lors de la congélation de solutions aqueuses en flacons assistée par ultrasons, présentée au chapitre B, vise ainsi à contribuer à l'implémentation de cette technique de nucléation contrôlée au procédé de lyophilisation.

De plus, la méconnaissance des mécanismes qui confèrent cette propriété aux ultrasons complique la conception et le dimensionnement d'installations, ayant pour conséquence de limiter leur utilisation à grande échelle. C'est pourquoi le modèle théorique de la nucléation primaire de glace déclenchée par ultrasons, décrit au chapitre C, constitue une avancée dans la compréhension de ces mécanismes relativement complexes.

Cette étude va donc se décliner en une partie expérimentale et une partie modélisation, complémentaires sur le plan de l'acquisition des connaissances mais contrairement à la démarche classique, la partie expérimentale ne pouvant pleinement donner caution à la partie modélisation. Comme il sera discuté dans le chapitre D, les expériences visent la mesure de la taille moyenne des cristaux (à l'instant final de la congélation) tandis que la modélisation vise le calcul du nombre de nuclei (à l'instant

initial de la congélation). Les deux paramètres sont bien évidemment liés (un nombre élevé de nuclei conduisant à la formation de petits cristaux) mais leur relation quantitative est complexe et reste à établir. Cette approche permettra néanmoins de déterminer si les résultats de la modélisation sont en accord qualitatif avec les mesures expérimentales. Les choix des techniques d'expérimentation et de modélisation résultent des contraintes matérielles et de temps subies. Au niveau expérimental, un appareillage existant dédié à l'observation microscopique des cristaux a été utilisé ; l'observation des nuclei aurait nécessité un tout autre dispositif. Au niveau du modèle, la prévision de la nucléation primaire induite par cavitation acoustique présente à elle seule une telle complexité qu'il a été jugé trop ambitieux d'y adjoindre celle de la nucléation secondaire et de la croissance cristalline.

Chapitre B : Caractérisation expérimentale
de la géométrie des cristaux de glace
obtenus par congélation de solutions
aqueuses en flacons déclenchée par
ultrasons

B.1 Synthèse bibliographique sur les facteurs influents de la nucléation par ultrasons

B.1.1 Introduction

Des facteurs de différentes natures influent sur le déclenchement de la nucléation de glace par ultrasons :

- la température, paramètre clé de la nucléation en présence ou non d'ultrasons;
- les facteurs liés au produit : structure, humidité, température, viscosité, concentration initiale en gaz dissous, et taille des bulles initialement présentes;
- les facteurs acoustiques : puissance des ultrasons, fréquence, durée d'application, mode d'application (continu ou intermittent).

B.1.2 Influence de la température de nucléation

Searles (2001) a observé deux mécanismes de solidification, à savoir la solidification directionnelle et la solidification volumique, ainsi que les facteurs qui gouvernent la morphologie des cristaux de glace qui en dépendent. La solidification directionnelle est favorisée par les forts gradients de température apparaissant préférentiellement dans de larges volumes soumis à de fortes vitesses de refroidissement sur l'une de ses faces. Elle conduit à la formation de cristaux de glace possédant une morphologie de type lamellaire dont les caractéristiques dépendent du gradient de température au niveau du front de congélation et de sa vitesse de progression. La solidification volumique est gouvernée par la température de nucléation et conduit à une morphologie de la glace de type sphérolitique. Les études réalisées sur ce type de nucléation n'établissent pas la relation directe entre taille des cristaux de glace et température de nucléation (Searles 2001, Nakagawa 2006, Petersen 2006, Passot 2007, Rambahtla 2004). Cette relation peut être en partie déduite de la théorie de la nucléation (Kashchiev 2003) selon laquelle la cinétique de nucléation augmente avec le sous-refroidissement, conduisant à la formation de cristaux d'autant plus petits qu'ils seront nombreux. Les études appliquées à la lyophilisation concernent préférentiellement l'influence de la température de nucléation sur la cinétique de sublimation, facteur de performance du procédé et plus facilement accessible. Quoiqu'il en soit, comme expliqué dans la partie A.1, de gros

cristaux de glace conduisent à la formation d'une matrice avec de larges pores, ce qui facilite le transfert de la matière et conduit à des cinétiques de sublimation élevées.

En jouant sur l'état de surface du flacon (lisse ou bien strié), sur la quantité de particules présentes dans la solution, le protocole de refroidissement (étagère pré-refroidie ou non), ou encore en ajoutant des initiateurs de nucléation (AgI et *P. Syringae*), Searles a pu faire varier la température de nucléation d'une solution de HES à 10 % de -16 °C à -1 °C (Searles 2001). L'auteur a mesuré que la vitesse de sublimation est de 4 % plus faible pour chaque degré de sous refroidissement supplémentaire (fig. B-1). Tous les échantillons étudiés se sont solidifiés suivant le mécanisme de solidification volumique excepté ceux contenant des *P. Syringae* (triangles sur fig. B-1). La moins bonne corrélation entre la température de nucléation et la vitesse de sublimation pour ces points suggère qu'un autre paramètre que la température de nucléation intervient dans la cinétique de solidification dans le cas de la solidification directionnelle.

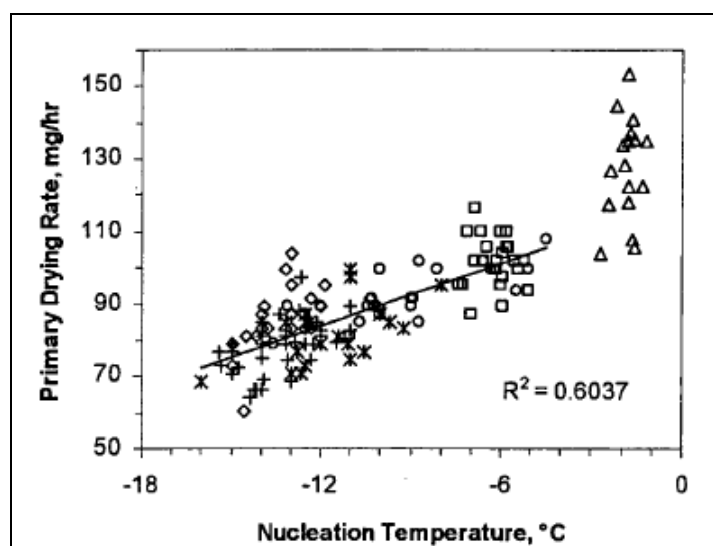


Figure B-1 : Vitesse de sublimation en fonction de la température de nucléation. Les différents symboles indiquent différentes méthodes de contrôle de la nucléation (d'après Searles 2001)

Petersen (2006) a montré que l'application d'un champ électrique haute tension (4kV) permet d'initier la nucléation de cristaux de glace dans diverses solutions aqueuses (eau pure, HES, glucose, sucrose, mannitol et glycérine) avec une très bonne reproductibilité. Pour une solution d'HES à 10 %, l'auteur a proposé une relation linéaire entre la température de nucléation et le temps de sublimation : la diminution d'un degré de la température de nucléation conduit à une augmentation du temps de sublimation de 6 % (fig. B-2). La très bonne corrélation de ces données ($r = 0,968$) provient en partie du fait que chaque point est moyenné mais on remarque, grâce aux barres d'erreur, que la dispersion des données est faible. Des observations en SEM ont permis de constater que la morphologie des lyophilisats, homogène avec

de petits pores sphériques à basse température de nucléation (fig. B-3a), devient de type lamellaire avec des pores d'autant plus allongés que la température de nucléation augmente (fig. B-3c).

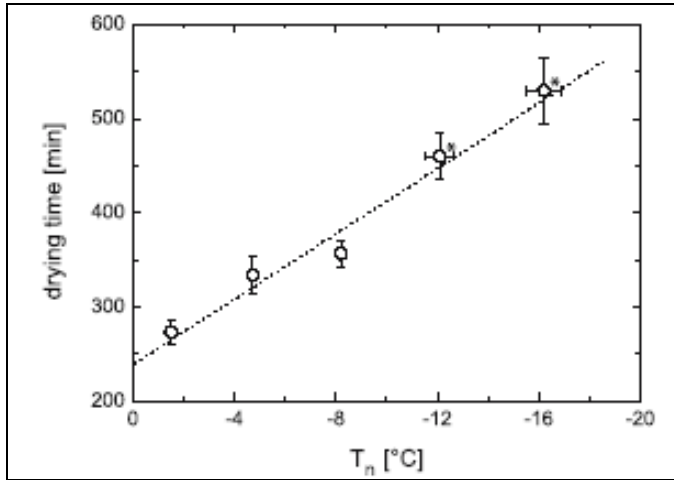


Figure B-2 : Durée de sublimation en fonction de la température de nucléation. L'étoile indique le déclenchement spontané de la nucléation (d'après Petersen 2006)

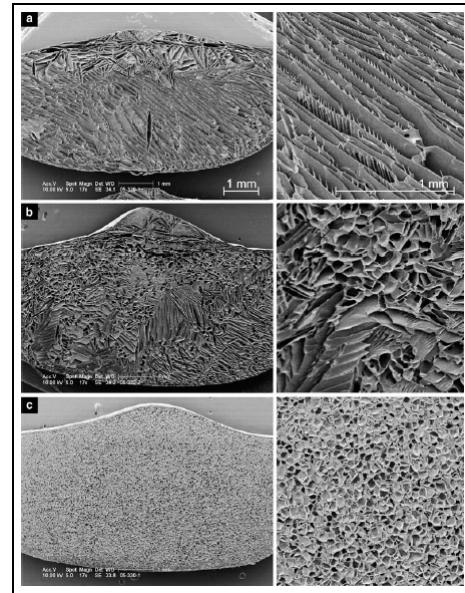


Figure B-3 : Images SEM de structures poreuses à différentes températures de nucléation : a) -1,5 °C, b) -8,5 °C, et c) -16,2 °C (d'après Petersen 2006)

Nakagawa (2006) utilise quant à lui le passage d'une onde ultrasonique dans des solutions de mannitol 10 % et BSA 5 % afin d'y déclencher la nucléation. La température de nucléation minimale est d'environ -1 °C pour les deux solutions. Cet auteur établit, d'une part, une corrélation entre la température de nucléation et la taille moyenne des cristaux, et, d'autre part, entre la température de nucléation et l'aptitude au transfert de la vapeur d'eau à travers le lyophilisat représentée par la vitesse de sublimation (fig. B-4). L'augmentation de la perméabilité avec la température de nucléation est plus importante pour le mannitol (10 %/K) que pour la BSA (5 %/K), et les données semblent moins bien corrélées que celles de Petersen.

Passot (2007) a utilisé une partie des techniques de Searles (2001) ainsi qu'un système à ultrasons pour modifier la température de nucléation. L'application des ultrasons conduit à une réduction du temps de sublimation de 13 %, et même de 30 % si l'on combine les ultrasons avec un pré-refroidissement de l'étagère. Plus globalement, cet auteur a observé une diminution de 8 % du temps de sublimation par degré d'augmentation de la température de nucléation (fig. B-5). Il a également remarqué que l'augmentation de la reproductibilité du déclenchement de la nucléation

par les ultrasons n'est pas très importante, l'écart type étant du même ordre de grandeur que les écarts types mesurés avec les autres techniques. De plus, le système à ultrasons ne semble pas permettre de travailler sur une large gamme de températures de nucléation.

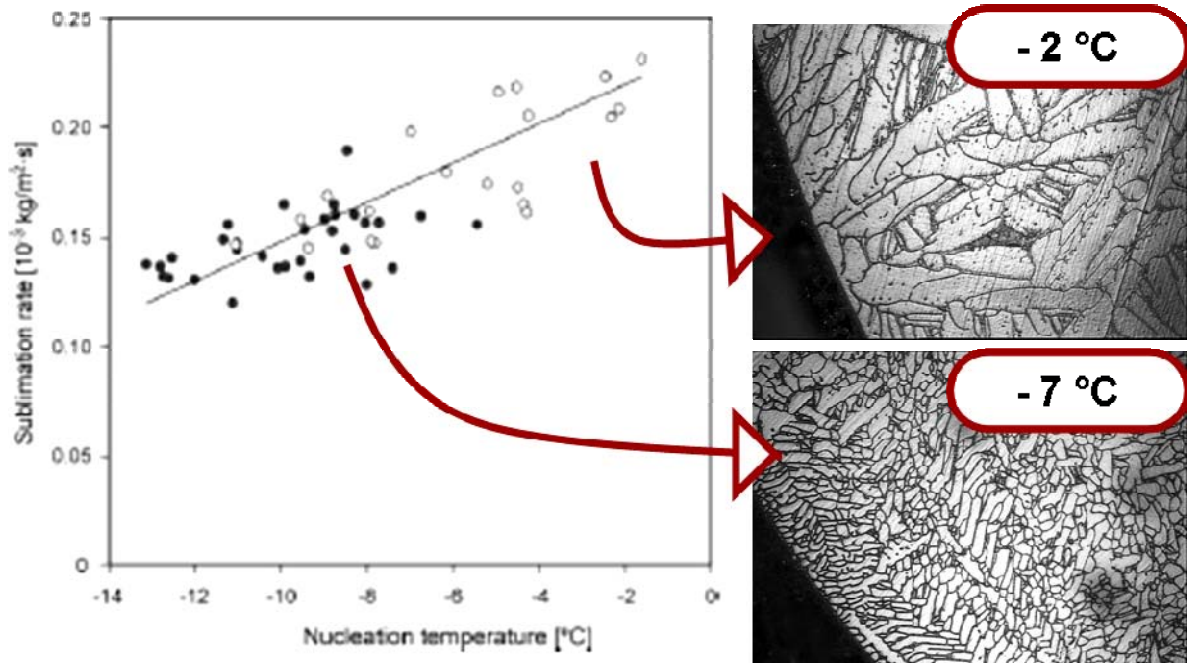


Figure B-4 : Vitesses de sublimation en fonction de la température de nucléation pour des solutions de 10 % mannitol (A) et 10 % sucrose (B) (les symboles plein correspondent à de la nucléation spontanée, les vides à de la nucléation contrôlée par ultrasons (d'après Nakagawa 2006)

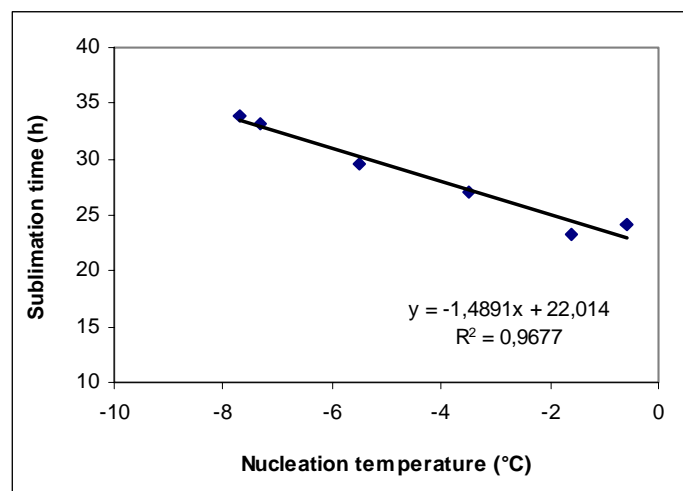


Figure B-5 : Temps de sublimation en fonction de la température de nucléation (d'après Passot 2007)

A l'aide de la technique du brouillard givrant (ice fog), Rambhatla a montré que la résistance au transfert de matière de lyophilisats de différentes compositions augmentait lorsque la température de nucléation diminue. Un exemple de cette

évolution est donnée pour une solution de dextran pour différentes épaisseurs de lyophilisat figure B-6. L'auteur a expliqué cette relation par la variation de la taille des pores dans la matrice poreuse constituant le lyophilisat. En effet la surface spécifique des lyophilisats (inversement proportionnelle à la taille des pores) augmente lorsque la température de nucléation diminue (tab. B-1).

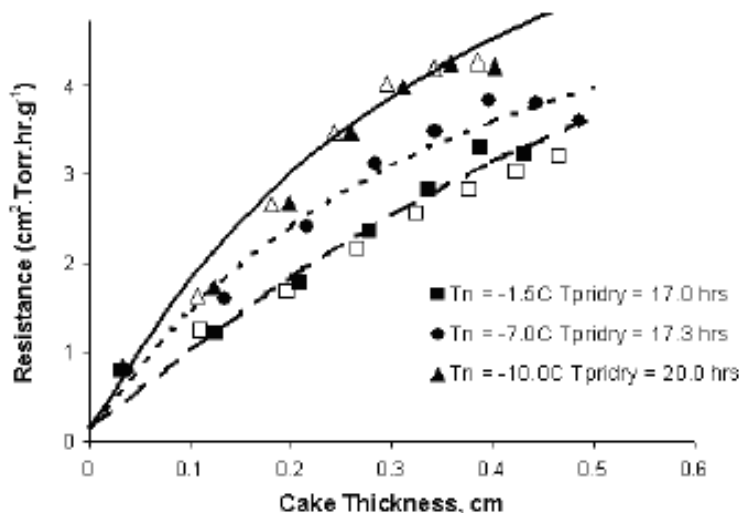


Figure B-6: Résistance au transfert de matière de la couche sèche de lyophilisats (dextran 5%) obtenus à différentes températures de nucléation (d'après Rambhatla 2004)

Excipient	T_n (°C)	SSA (m^2/g)
Sucrose	-1.0	0.32 ± 0.03
	-6.0	0.42 ± 0.03
	-11.0	0.61 ± 0.03
Dextran	-1.5	0.37 ± 0.14
	-7.0	0.57 ± 0.06
	-10.0	0.71 ± 0.03
HES	-1.5	0.85 ± 0.02
	-6.5	0.87 ± 0.04
	-9.5	1.08 ± 0.05
Mannitol	-1.5	3.64 ± 0.24
	-6.5	3.94 ± 0.45
	-10.0	4.45 ± 0.43

Tableau B-1 : Surfaces spécifiques (SSA) de lyophilisats obtenus à différentes températures de nucléation (d'après Rambhatla 2004)

On remarquera enfin que l'influence de la température de nucléation sur la perméabilité du lyophilisat est plus importante en fin qu'en début de sublimation : d'après les données de Nakagawa la diminution relative de la teneur en eau obtenue en augmentant la température de nucléation de -8 à -2 °C passe de 14 à 52 puis à 75 % après 3, 5 et 7 h de sublimation. D'après Petersen, l'augmentation relative de la vitesse de sublimation lorsque la température de nucléation est augmentée de $-16,2$ °C à $-1,5$ °C passe de 28 à 30 et à 67 % pour une teneur en eau de 75, 50 et 25 %. En effet, au cours de la sublimation le front avance et l'épaisseur que doit traverser la vapeur d'eau augmente, ce qui augmente la valeur de la résistance au transfert de matière de la vapeur d'eau et rend d'autant plus critique la taille des pores.

Le tableau B-2 donne quelques éléments de comparaison concernant les études précédemment citées. Toutes ces études s'accordent donc sur le fait que l'augmentation de la température de nucléation conduit à une accélération de la sublimation. La comparaison quantitative de ces résultats est délicate car les solutions étudiées, les paramètres opératoires de sublimation (température étagère et pression de la chambre) et les protocoles de congélation diffèrent souvent.

Auteur	Solution	Méthode(s)	Température de nucléation (°C)	Effet relatif par degré de sous- refroidissement			
				Transfert de matière		Morphologie du produit	
Searles 2001	HES 10 %	Add, CR	-16 à -1	- 4 %	Cinétique de sublimation	↘	Taille des pores
Nakagawa 2006	Mannitol 10%	US	-13 à -1	- 10 %	perméabilité	-25 %	Taille des cristaux de glace
	BSA 10%	US	-10 à -2	- 4 %		-12 %	
Petersen 2006	HES 10 %	EF	-16 à -2	- 6 %	Cinétique de sublimation	↘	Taille des pores
Passot 2007	Sucrose 5%	Add, US, CR	-8 à -1	- 8 %	Cinétique de sublimation		-
	Sucrose 5%		-11 à -1	+ 5 %		+9 %	
Rambahtla 2004	HES 5%	IF	-9,5 à -1,5	+ 8 %	Résistance du lyophilisat	+11 %	Surface spécifique
	Dextran 5%		-10 à -1,5	+ 2 %		+3 %	
	Mannitol 5%		-11 à -1,5	+ 3 %		+2 %	

Tableau B-2: Comparaison des différentes études traitant de l'influence de la température de nucléation sur la cinétique de dessiccation
(Add : additifs, US : ultrasons, EF : électrocongélation, VR : vitesse de refroidissement, IF : ice fog)

B.1.3 Influence des facteurs acoustiques

B.1.3.1 Puissance des ultrasons

Inada (2001) a établi que la probabilité de changement de phase pour une valeur de sous-refroidissement de 4 K est de 0,22, 0,4 et 1 pour des intensités électriques parcourant le transducteur de 0,4, 0,6 et 0,8 A respectivement. Dès lors que le sous-refroidissement est supérieur à 2 K, une pression acoustique suffisante ($2,1 \cdot 10^5$ Pa d'après la simulation dont le résultat est présenté figure B-8) conduit à un déclenchement de la nucléation avec une probabilité de plus de 90 %, alors que sans ultrasons la même probabilité de changement de phase est atteinte avec un sous-refroidissement de 12 K.

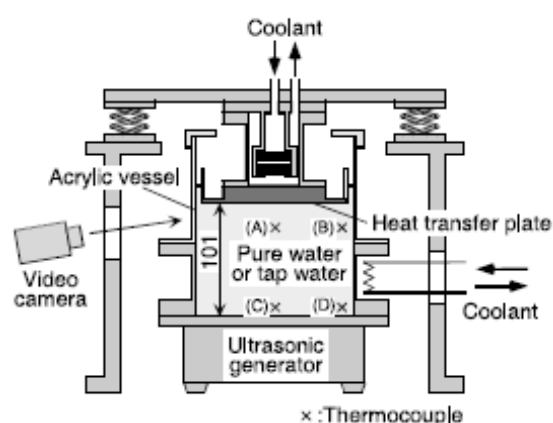


Figure B-7 : Dispositif expérimental utilisé pour observer la solidification de l'eau initiée par ultrasons (d'après Inada 2001)

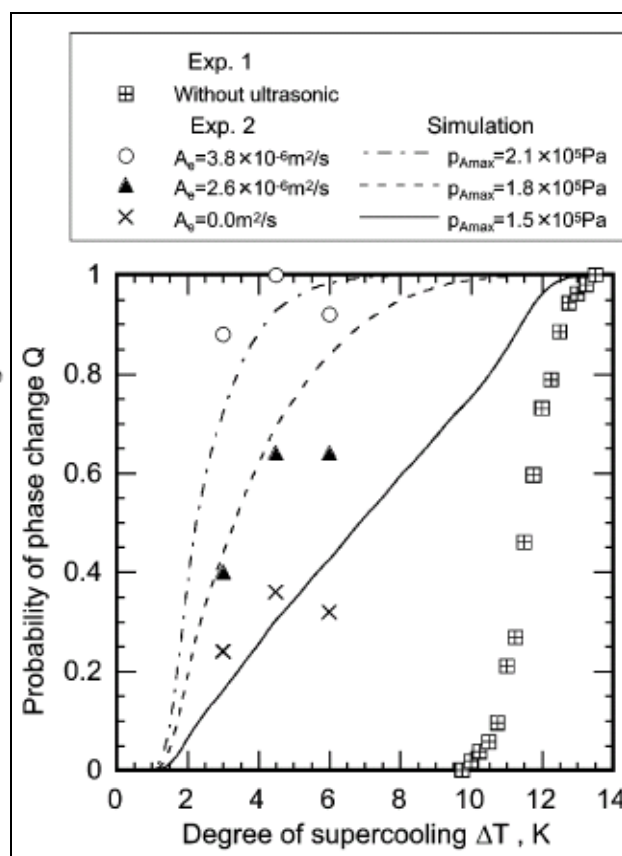


Figure B-8 : Probabilité de changement de phase en fonction du sous-refroidissement pour de l'eau pure (d'après Inada 2001)

En utilisant le montage présenté figure B-9, Zhang a montré que les nuclei de glace apparaissent dans des plans correspondant à des ventres de vibration, c'est-à-

dire aux endroits où l'amplitude de la pression acoustique est la plus importante (fig. B-10).

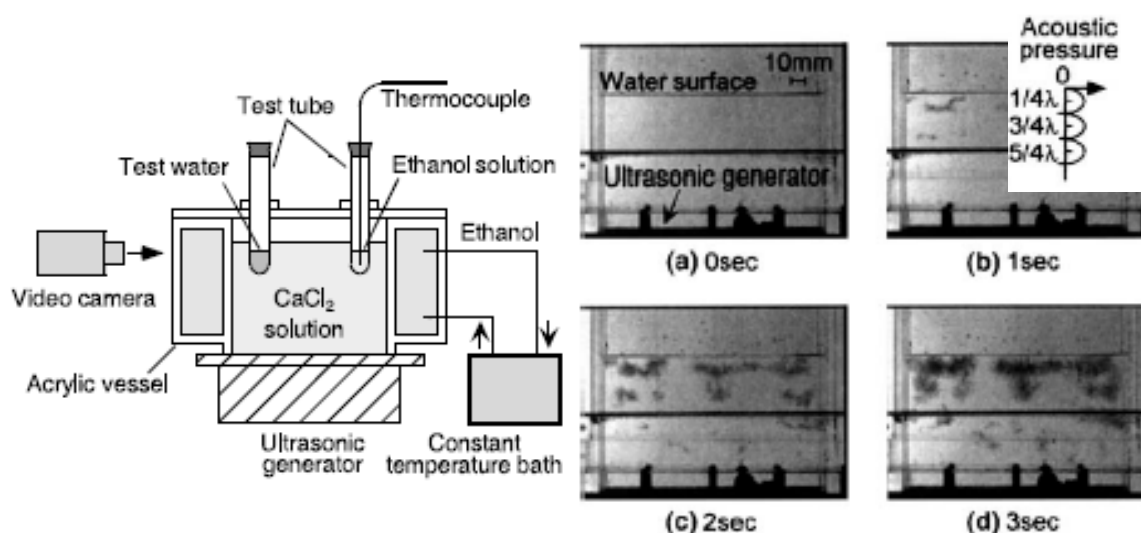


Figure B-9 : Dispositif expérimental utilisé pour observer la solidification de l'eau initiée par ultrasons (d'après Zhang 2001)

Figure B-10 : Photographies de la formation de cristaux de glace générés par une onde acoustique (d'après Zhang 2001)

Chow (2002) a montré que la température de nucléation primaire de glace dans une solution de sucrose 30% augmentait de 1,5 K lorsque la puissance des ultrasons passait de 1 à 7 (en unités arbitraires). La seule application des ultrasons, même à faible puissance fait augmenter la température de nucléation de 2 à 3 K (passage de la puissance 0 à la puissance 1 figure B-12).

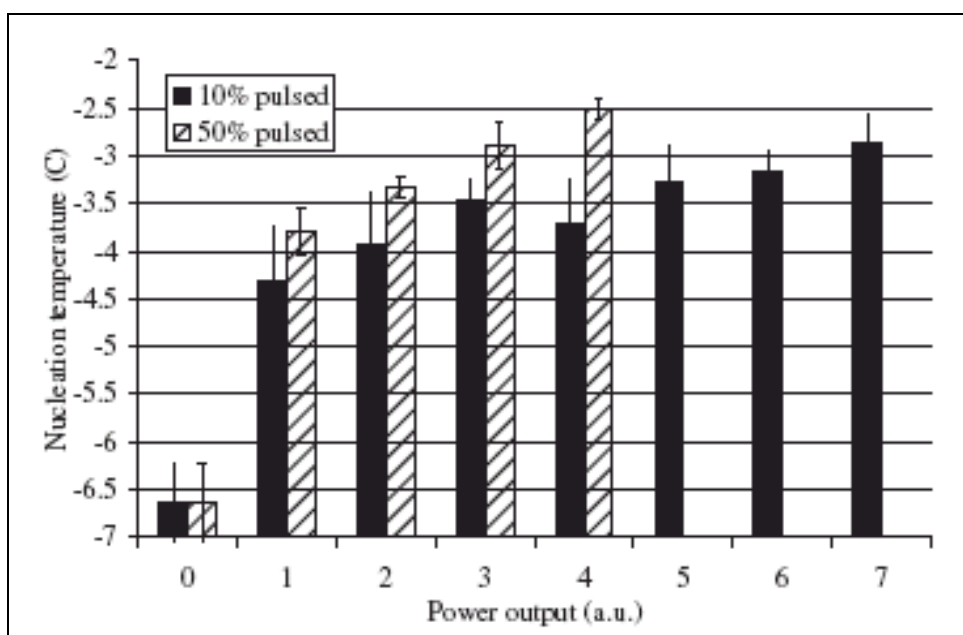


Figure B-11 : Température de nucléation primaire de la glace dans une solution de sucrose 30% en fonction de la puissance des ultrasons (d'après Chow 2002)

On notera qu'il est relativement difficile de mesurer la puissance acoustique effectivement reçue par l'échantillon et que peu d'auteurs effectuent de telles mesures. Une méthode proposée par Inada (2001) pour évaluer l'intensité de cavitation consiste à mesurer la perte de masse due à l'érosion d'un film d'aluminium placé dans le champ de pression acoustique. Chow (2005) a vérifié que la puissance acoustique, mesurée par méthode calorimétrique, était effectivement proportionnelle à la puissance électrique fournie au transducteur estimée par un pourcentage de la puissance nominale. Cependant la puissance électrique est largement supérieure à la puissance thermique du fait que, d'une part, l'intégralité de l'énergie électrique n'est pas convertie en énergie acoustique dans le transducteur et, d'autre part, que l'intégralité de l'énergie acoustique n'est pas dégradée en chaleur dans la solution de sucre.

Les puissances volumiques utilisées par les différents auteurs sont de l'ordre de quelques W/l. Une puissance supérieure à 10 kW/m² de surface de liquide, avec un temps d'exposition de plus de 10 s, est recommandée par Acton et Morris afin de fragmenter des cristaux déjà présents et initier une nucléation secondaire (Acton 1992). On conçoit alors la nécessité de procéder à une courte exposition aux ultrasons si l'on souhaite seulement initier la nucléation sans que l'augmentation de puissance ne conduise à la fragmentation des cristaux produits.

B.1.3.2 Fréquence des ultrasons

Ce paramètre n'a pas été directement étudié par les auteurs précédemment cités. Les fréquences utilisées sont situées dans la gamme 20-40 kHz notamment du fait que les fréquences plus élevées sont davantage atténuées lors de leur propagation.

B.1.4 Facteurs liés au produit

B.1.4.1 Concentration en bulles d'air

La présence de bulles d'air dans la solution sous-refroidie est un autre facteur clé du déclenchement de la nucléation de glace par ultrasons. Zhang (2001) a constaté que de l'eau pure placée à une température de -1 °C et soumise à une exposition ultrasonore pendant 9 s avait une probabilité de solidification variant de 0,175 à 0,75, selon que la concentration de bulles présentes était de 8 cm⁻³ et 27 cm⁻³ respectivement (fig. B-13). La probabilité de solidification est obtenue en répétant 20 fois chaque point de mesure. La présence des bulles d'air, obtenue en secouant le tube contenant l'eau pendant 30 secondes, est supposée abaisser le seuil de cavitation c'est-

à-dire l'amplitude de pression acoustique nécessaire au déclenchement de la cavitation. D'autres études soulignent aussi le rôle très important des bulles dans le déclenchement de la congélation (Hozumi 2002, Zhang 2003).

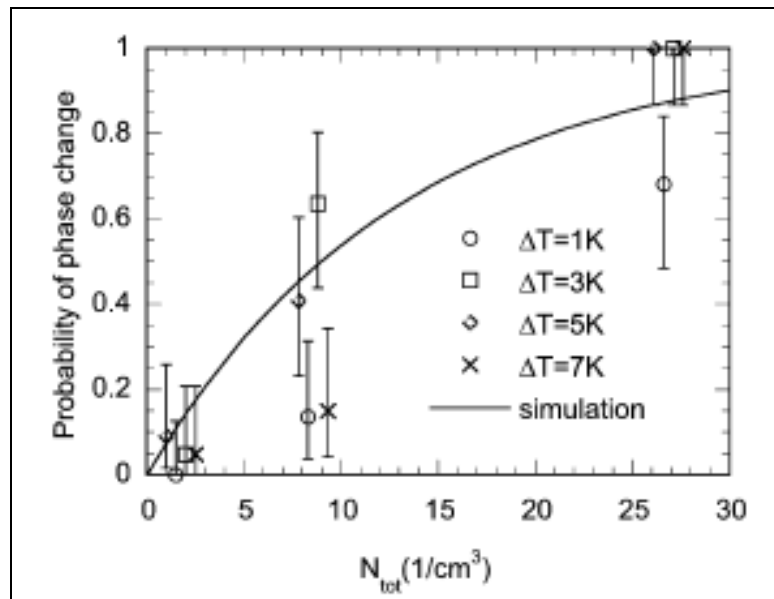


Figure B-12 : Probabilité de changement de phase de l'eau en fonction de la concentration en bulles présentes dans l'échantillon (d'après Zhang 2001)

B.1.4.2 Propriétés du liquide

L'influence des propriétés du liquide sur la nucléation de glace n'a pas été étudiée. Cependant la pression de vapeur saturante et la tension superficielle conditionnent l'apparition de la cavitation. L'eau est ainsi un milieu très favorable à ce phénomène car elle possède une tension superficielle relativement élevée (Sapirel 1994).

B.2 Dispositifs et protocoles expérimentaux

La synthèse bibliographique du paragraphe précédent a permis d'identifier les paramètres clés de la sono-nucléation que sont le sous-refroidissement, la pression acoustique et la concentration en bulles d'air. Bien qu'un dispositif expérimental existant au laboratoire ait été utilisé (avec une modification importante, voir paragraphe B.2.1), cette synthèse a guidé le choix du protocole opératoire et du plan d'expérience appliqué. Tous les détails concernant les dispositifs et protocoles expérimentaux sont donnés dans le paragraphe suivant, en faisant la distinction entre l'aspect dispositif de congélation et l'aspect méthode de caractérisation des cristaux de glace.

B.2.1 Dispositif expérimental de sono-congélation

Un dispositif permettant la congélation de solutions aqueuses en flacons déclenchée par ultrasons a été spécialement conçu pour le LAGEP par la société SODEVA en 2005. Il a été utilisé par Nakagawa (2006) et Hottot (2008). Ce dispositif, représenté figure B-13 vise à reproduire la configuration dans laquelle se situe le produit lors d'une lyophilisation industrielle. La plaque d'aluminium (4), de dimensions 200 x 200 x 5 mm, est utilisée à la fois pour refroidir l'échantillon et pour transmettre les ultrasons. Le refroidissement est assuré par un échangeur de chaleur (5) situé sous cette dernière et dans lequel circule un fluide (6) (Therminol D12, Solutia) dont la température est régulée par un cryostat (CC180 Huber). Le transducteur (2), alimenté par un générateur (1) d'intensité et fréquence variables constitue la source des ultrasons. Le transducteur (2) est fixé à la plaque (4) à l'aide de la tige de couplage (3). La solution étudiée est contenue dans un flacon de 4 mL (7) fixé sur un ventre de vibration (point d'amplitude de vibration maximale) de la plaque (4) à l'aide d'un système bague-ressort. Ce système, qui constitue un apport original de la présente étude, permet d'une part de maintenir le flacon en place pendant le passage de l'onde ultrasonique et d'autre part de maîtriser sa force d'application sur la plaque. Cette fixation, souple d'un point de vue acoustique, permet à l'onde acoustique d'être majoritairement transmise au flacon et non au système de fixation.

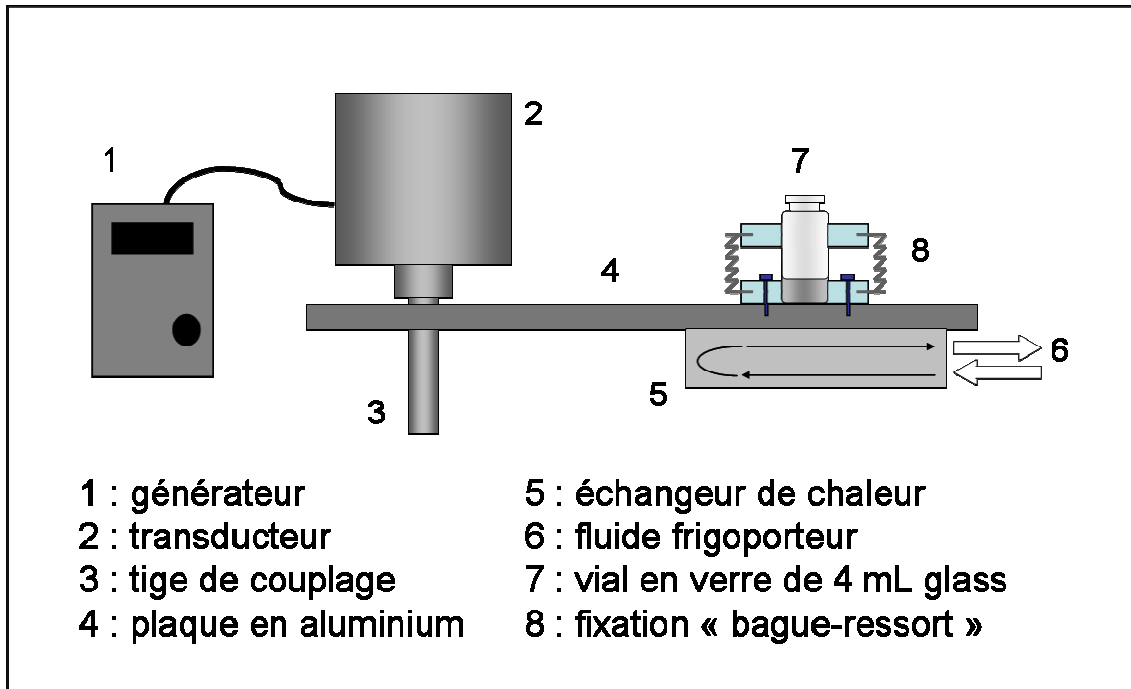


Figure B-13 : Schéma du dispositif expérimental de sono-congélation

B.2.1.1 Mesurage de la température

La température de l'échantillon a été mesurée à l'aide d'un thermocouple de type K pour applications aéronautiques (TCdirect 402-716) dont l'élément sensible large et fin (épaisseur 0,13 mm) lui confère les propriétés optimales nécessaires à la mesure de températures de surface (fig. B-14). La partie sensible du thermocouple a été fixée sur la surface externe du flacon à mi-hauteur du niveau de liquide à l'aide de colliers en polyamide, et de la pâte thermique (Techspray) a été appliquée pour améliorer le contact entre le thermocouple et le flacon. Cette mesure non intrusive permet d'éviter tout phénomène de nucléation hétérogène sur la surface du thermocouple qui aurait lieu si ce dernier était directement introduit dans la solution.

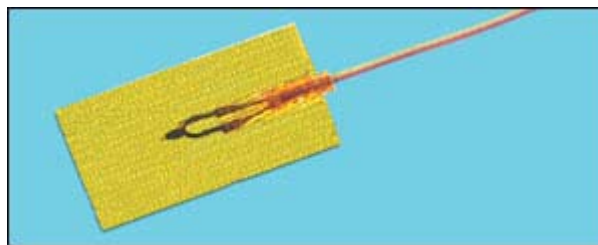


Figure B-14 : Thermocouple type K TCdirect 402-716

B.2.1.2 Mesurage de la puissance acoustique

La mesure de la pression acoustique ne peut pas être réalisée en ligne car étant forcément intrusive elle perturberait la nucléation. De plus, il n'existe pas à notre connaissance d'hydrophones dont les dimensions seraient compatibles avec celles du flacon, puisque par exemple le plus petit modèle (Brüel&Kjær type 8103) mesure environ 1 cm de diamètre soit autant que le diamètre externe des flacons utilisés. L'autre possibilité consisterait à réaliser un capteur piézo-électrique sur mesure mais cette solution s'avère onéreuse et potentiellement longue à mettre en œuvre. Pour ces différentes raisons, la puissance acoustique a été mesurée de manière indirecte par la méthode calorimétrique, qui fût décrite par Margulis (1995) et basée sur la dissipation de l'énergie mécanique de l'onde acoustique en énergie thermique lorsque cette dernière traverse un milieu absorbant. La mesure de l'élévation de température de ce milieu est alors considérée comme étant proportionnelle à l'énergie acoustique.

Afin de mesurer la puissance acoustique traversant le flacon, la solution a été remplacée par un échantillon de 1,5 g de silicone, dont le coefficient d'absorption plus élevé permet de multiplier la sensibilité de la mesure par un facteur 10. Un thermocouple inséré dans cet échantillon en position centrale permet d'en suivre la température. Une fois le silicone sec (après 24 h au minimum) ce flacon ainsi instrumenté est placé sur le dispositif expérimental et est soumis à une exposition aux ultrasons d'une durée de 3 secondes. L'influence de deux facteurs sur la puissance acoustique a été étudiée : l'intensité électrique délivrée par le générateur, variant dans une plage comprise entre 50 et 100 %, et la force d'application du flacon sur la plaque, qui dépend du type de ressort utilisé pour le système de fixation. Les caractéristiques des deux types de ressorts calibrés (Alcomex) que nous avons utilisés sont présentées dans le tableau B-3.

	TR390	TR590
Raideur κ (N/mm)	1,44	10,58
Allongement Δx (mm)	7,5	4
Force d'application par ressort (N)	11	42

Tableau B-3 : Caractéristiques et force d'application des ressorts du système de fixation du flacon

Les courbes d'étalonnage du générateur, réalisées avec les deux types de ressorts, sont présentées figure B-15. L'élévation de température mesurée, représentant la puissance acoustique traversant le flacon, est proportionnelle à l'intensité délivrée par le générateur. La puissance acoustique transmise au flacon dépend également fortement de la force d'application du flacon sur la plaque, elle est sensiblement plus importante lorsque la force d'application est élevée.

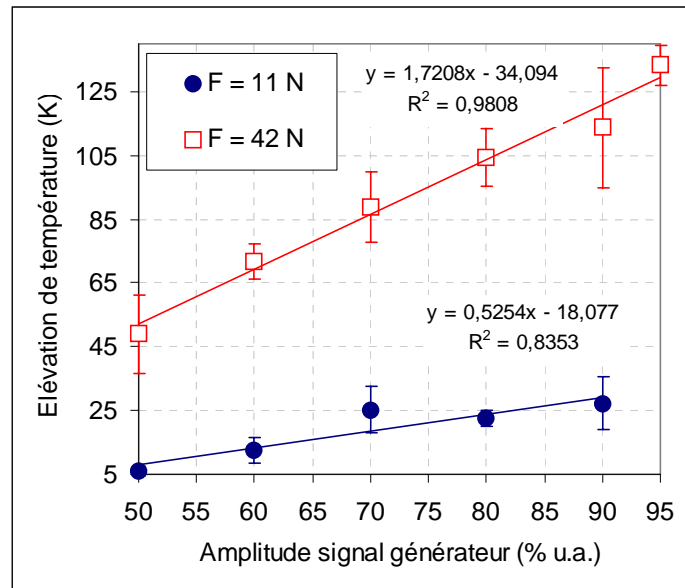


Figure B-15 : Puissance acoustique caractérisée par l'élévation de température (méthode calorimétrique) en fonction de l'amplitude du signal du générateur pour différentes forces d'application

B.2.2 Dispositif expérimental d'observation des cristaux de glace

L'objectif des expériences étant de caractériser la géométrie (taille et faciès) des cristaux de glace dans le produit congelé, un deuxième dispositif expérimental, tout à fait indépendant, destiné à la seule observation des cristaux, a été nécessaire.

B.2.2.1 Principe de la microscopie optique en chambre froide

La méthode de microscopie optique en chambre froide, initialement proposée par des glaciologues (Arnaud 1998), fournit des informations très précises sur la morphologie des cristaux de glace sans traitement préalable de l'échantillon ce qui limite le risque de modification de leur structure originelle. C'est également une technique très rapide, simple d'utilisation, et peu coûteuse tant en frais d'investissement que de fonctionnement.

La microscopie optique par réflexion est une méthode d'observation in situ de la glace au sein de la matrice congelée dans des conditions nécessaires au maintien de son intégrité, permettant d'obtenir des informations sur les arrangements et la morphologie des différentes phases. La surface de l'échantillon est éclairée perpendiculairement par éclairage épiscopique (à travers la lentille) et elle est observée par réflexion selon le même axe. La formation d'une image contrastée est basée sur des différences de lumière absorbée par les différents constituants ou des

différents flux réfléchis sur les différentes interfaces des phases constituant la matière congelée comme illustré figure B-16.

Afin d'observer aux mieux l'échantillon sa surface doit donc être la plus réfléchissante possible, donc présenter le moins possible de rugosité. Cette propriété est obtenue par un surfaçage soigneux réalisé à l'aide d'un microtome.

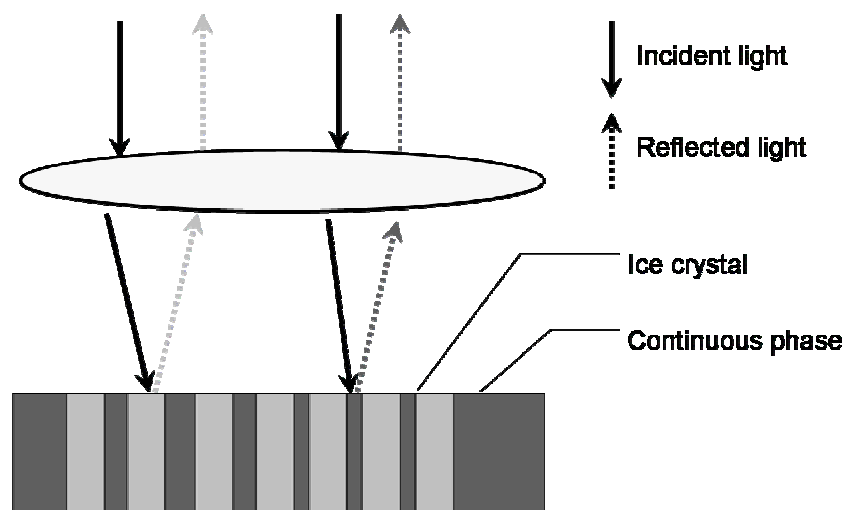


Figure B-16 : Principe de la méthode de microscopie optique par réflexion

B.2.2.2 Validation de la méthode

La méthode de microscopie optique a été validée par Hottot (2005) par comparaison avec des observations au microscope électronique à balayage (M.E.B.). A cet effet les échantillons ont tout d'abord été lyophilisés à une température de bien inférieure à la température de transition vitreuse pour éviter toute modification de structure puis portés à 20 °C pour réaliser la dessiccation secondaire. Ensuite les lyophilisats ont été surfacés, métallisés et enfin observés au M.E.B. La figure B-17 suivante présente la comparaison entre les distributions cumulées de la taille pores dans le lyophilisat mesurée en M.E.B et celles de la taille des cristaux dans le produit congelé, pour une formulation à base de B.S.A.

Les courbes de distributions cumulées obtenues en M.E.B et en chambre froide sont très voisines ce qui prouve la correspondance entre taille de pores et taille des cristaux de glace et valide la méthode de microscopie optique.

La méthode de microscopie optique a été précédemment utilisée par Nakagawa (2006) et Hottot (2005 et 2008).

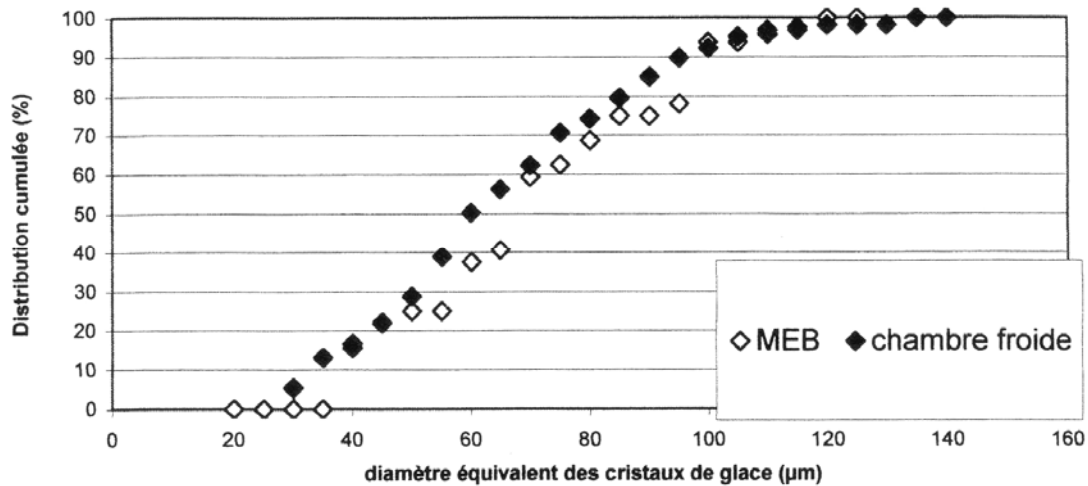


Figure B-17 : Comparaison entre le diamètre équivalent des cristaux de glace mesuré par microscopie optique et celui des pores mesuré par MEB (d'après Hottot 2005)

B.2.2.3 La chambre froide

La microscopie optique étant une méthode directe d'observation de l'échantillon congelé, il est important de conserver la chaîne du froid durant toutes les étapes de la manipulation. Ainsi le microscope et le microtome sont placés dans une chambre froide (fig. B-18) maintenue à la température de $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$. Cependant les observations sont rendues difficiles par la formation de givre sur l'objectif du microscope et sur la surface de l'échantillon. Pour limiter ce phénomène une boîte à gants contenant du silicagel a été construite pour isoler le microtome, le microscope et l'échantillon de l'ambiance de la chambre froide qui renferme de la vapeur d'eau provenant à la fois de l'air ambiant (la chambre n'étant pas étanche) et de la respiration de l'expérimentateur.



Figure B-18 : Intérieur de la chambre froide

B.2.2.4 Le microscope et le microtome

La visualisation des échantillons est rendue possible grâce à leur surfacage précis à l'aide d'un microtome Leica 2000R et d'un microscope Leica MZ12 (fig. B-19). Le microtome est muni de lames en acier enrichies en carbone, ce qui leur confère une meilleure qualité de coupe et une longévité accrue. Le microscope fournit des grossissements dans la gamme allant de 25 à 100, et dispose d'un éclairage épiscopique d'une puissance de 150 W. Une caméra numérique (Hitachi CCD), montée sur l'oculaire et reliée à un ordinateur, permet l'acquisition d'images avec une résolution de 768×576 pixels en 256 niveau de gris.



Figure B-19 : Microtome Leica 2000R et microscope Leica MZ12

B.2.3 Mode opératoire général

B.2.3.1 Congélation assistée par ultrasons (sono-congélation)

Le mode opératoire général est composé des étapes suivantes :

- **Foisonnement** : agitation de la solution pendant 2 minutes si l'échantillon étudié doit être saturé en bulles. Dans le cas contraire un échantillon est laissé au moins au repos au moins pendant 48 h.
- **Mise en température** : refroidissement et stabilisation à la température ciblée pendant 30 minutes.
- **Sononucléation** : application des ultrasons à une fréquence de 35 kHz pendant 1 ou 3 secondes et à la puissance acoustique désirée pour initier la nucléation de cristaux de glace.
- **Cristallisation** : stabilisation à la température étudiée (option A) ou à une température plus élevée (-4 °C) (option B) pendant 2 heures. Cette seconde

option est destinée à favoriser la croissance cristalline au détriment de la nucléation.

- Vitrification : refroidissement jusqu'à $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ et stabilisation pendant 30 minutes pour terminer la congélation.
- Stockage de l'échantillon congelé à $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Ce mode opératoire présente plusieurs variantes :

D'abord, la présence de bulles au sein de la solution peut favoriser la sononucléation (Zhang 2001). Selon cet auteur la saturation en bulles est obtenue par agitation de la solution et le retour à une concentration minimale est obtenu après au moins 24 h de repos (fig. B-20).

Ensuite, un temps d'exposition aux ultrasons court permet, d'une part, de rester conforme aux hypothèses considérées lors de la modélisation (qui est effectuée sur une durée de quelques périodes acoustiques) et, d'autre part, de limiter la nucléation secondaire (brisures des nuclei). Cependant, il a été constaté expérimentalement que l'augmentation du temps d'exposition facilitait le déclenchement de la nucléation. Deux temps d'exposition ont donc été étudiés : 1 seconde (temps minimum pouvant être réglé sur le générateur) et 3 secondes.

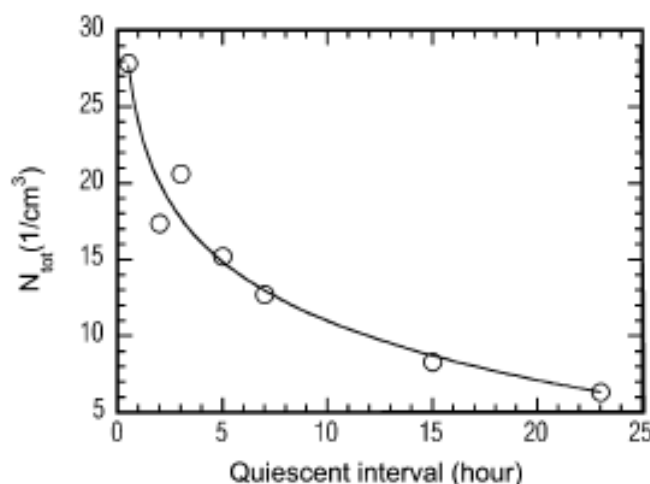


Figure B-20 : Nombre de bulles dans un échantillon d'eau pure après 30 secondes d'agitation en fonction du temps de repos (d'après Zhang 2001)

Enfin, les cristaux observés dans le produit entièrement congelé ne proviennent pas exclusivement des nuclei générés pendant l'exposition aux ultrasons. D'autres nuclei peuvent être créés durant l'étape de cristallisation pendant laquelle la température du mélange solution/glace demeure négative. Deux options ont été envisagées : l'option de référence (A), pour laquelle la température de l'étape cristallisation est maintenue égale à celle de la nucléation et l'option (B) lors de laquelle la température de cette même étape est augmentée, permettant ainsi de limiter le nombre de nuclei créés post-sonication. En effet comme représenté figure

B-21 un faible sous-refroidissement est plus propice à la croissance cristalline qu'à la nucléation. Il a été déterminé expérimentalement qu'une température maximale de $-4\text{ }^{\circ}\text{C}$ était requise pour permettre une croissance suffisamment rapide des cristaux de glace.

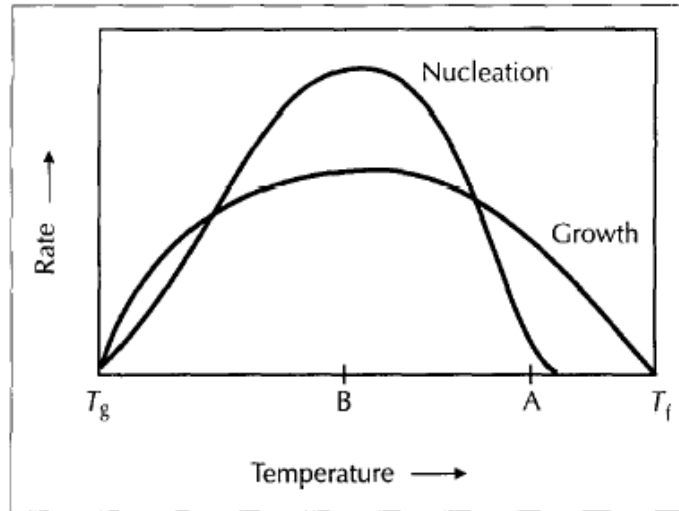


Figure B-21 : Cinétiques relatives de nucléation et de croissance cristalline en fonction de la température.
T_g : température de transition vitreuse ; T_f température de congélation (d'après Hartel 1996)

Des études préliminaires (cf. paragraphe B.3.2) allaient avoir pour objectif de choisir le mode opératoire le plus pertinent en vue de l'étude de surfaces de réponses.

B.2.3.2 Observation des cristaux

Le mode opératoire destiné à l'observation des cristaux de glace se décompose comme suit :

- Extraction de l'échantillon du flacon en verre en cassant soigneusement ce dernier
- Positionnement de cet échantillon sur le support adapté au microtome sur lequel a été préalablement déposé un mélange constitué d'eau et d'un gel utilisé pour la congélation des tissus biologiques (tissue freezing medium, Jung) et collage en plongeant le tout dans de l'azote liquide.
- Mise en place de l'échantillon et de son support sur le microtome et dégrossissement en utilisant un pas de descente de la lame élevé ($50\mu\text{m}$) afin d'atteindre la surface à étudier.
- Surfaçage en diminuant progressivement le pas par exemple à $20\mu\text{m}$, $10\mu\text{m}$, $5\mu\text{m}$ et $1\mu\text{m}$ jusqu'à obtenir une surface aussi réfléchissante que possible.
- Acquisition des images

Lors de cette étude deux type de plan de coupe, représentés figure B-22, ont été considérés : les plans transversaux (a) et les plans longitudinaux (b).

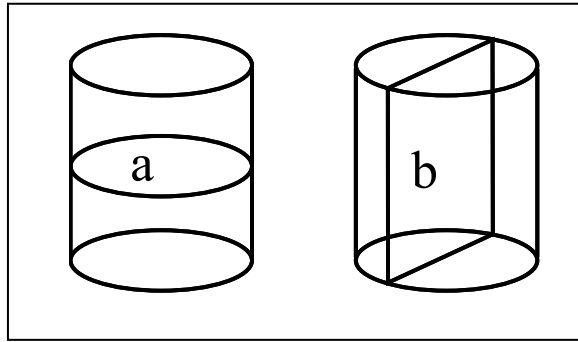


Figure B-22 : Représentation schématique des plans de coupe transversaux (a) et longitudinaux (b)

B.3 Modélisation par les plans d'expérience

Afin de corréler les caractéristiques des cristaux aux conditions opératoires de la congélation assistée par ultrasons la méthodologie des plans d'expérience a été appliquée.

B.3.1 Facteurs, réponses et matrices d'expérience

B.3.1.1 Facteurs et réponses

Les facteurs suivants ont été retenus dans la présente étude expérimentale :

- Le **sous-refroidissement** qui est la différence entre la température de solidification et la température réelle de la solution.
- La **puissance acoustique** qui est la puissance mécanique de l'onde acoustique. Elle est mesurée par la méthode calorimétrique qui repose sur la dissipation de cette puissance en puissance thermique lorsque l'onde acoustique traverse un milieu absorbant.
- La **concentration en bulles d'air**. C'est un facteur discret valant -1 si la concentration en bulles est minimale et 1 si elle est maximale. La concentration en bulles minimale est atteinte après un temps de repos de la solution supérieur à 24 heures tandis qu'une agitation intense du flacon de bas en haut pendant 2 minutes permet de saturer la solution en bulles et d'atteindre la concentration maximale.

Afin de caractériser un cristal de glace dans le produit congelé deux grandeurs ont été utilisées : le diamètre équivalent et la circularité.

- Le diamètre équivalent d'un cristal est le diamètre du disque dont l'aire serait égale à celle du cristal et défini par :

$$d = \sqrt{\frac{4S}{\pi}} \quad (1)$$

où S est la section du cristal dans le plan de coupe.

- La circularité est un facteur de forme, valant 1 pour un cristal dont la section dans le plan de coupe est un disque et qui tend vers zéro pour une section infiniment longue. Elle est définie selon :

$$c = \frac{4\pi S}{p^2} \quad (2)$$

où p est le périmètre du cristal dans le plan de coupe.

Pour une condition opératoire donnée chaque réponse est calculée à partir d'un nombre n ($n > 100$) de cristaux.

- **Taille moyenne**

Cette réponse est définie comme étant la moyenne des diamètres équivalents :

$$L = \sum_{i=1}^n d_i \quad (3)$$

- **Circularité moyenne**

C'est la moyenne des circularités :

$$C = \sum_{i=1}^n c_i \quad (4)$$

- **Dispersion en taille**

Elle est égale à l'écart type des diamètres équivalents des cristaux :

$$\Delta L = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (d_i - L)^2} \quad (5)$$

Le tableau suivant résume les facteurs et réponses considérés lors de notre étude.

Facteurs		Réponses	
ΔT	Sous-refroidissement (K)	L	Taille moyenne (μm)
P	Puissance acoustique (u.a.)	C	Circularité moyenne (%)
B	Concentration en bulles (-)	ΔL	Dispersion en taille (μm)

Tableau B-4 : Facteurs et réponses

B.3.1.2 Matrices d'expérience

Selon l'objectif à traiter deux types de matrices d'expérience ont été utilisées.

Les études préliminaires ont été réalisées à partir de matrices factorielles, permettant de construire des plans d'expériences dans lesquels chaque facteur prend 2 niveaux notés -1 et 1. Un plan comprenant k facteurs (appelé 2^k) comporte 2^k points expérimentaux et est associé à un modèle mathématique contenant 2^k coefficients.

Pour l'étude finale des surfaces de réponse il est apparu nécessaire de disposer d'une matrice d'expérience dont les facteurs prennent plus de 2 niveaux. Parmi ces matrices, les matrices composites centrées (de type Box-Wilson) présentent la particularité de pouvoir être construites en ajoutant des points à une matrice factorielle. Cinq niveaux, dont le tableau B-5 donne la correspondance entre les valeurs normalisées et les valeurs physiques des paramètres, sont nécessaires à la construction de cette matrice qui est composée (figure B-25) :

- de la matrice factorielle (n_F points ■)
- de la matrice en étoile (n_E points ●)
- de points au centre (n_C points ◇)

La répétition des points au centre permet d'une part d'augmenter l'uniformité de la précision de réponse sur le domaine d'étude et d'estimer la variance expérimentale.

Les valeurs physiques des paramètres ont été déterminées lors des études préliminaires donc à partir du plan factoriel. Les niveaux de puissance acoustique ont été choisis de manière à couvrir le plus large domaine possible. Une démarche similaire a été appliquée pour déterminer le sous-refroidissement en prenant en compte le fait qu'il est d'autant plus difficile de déclencher la nucléation que le sous-refroidissement et la puissance acoustique sont faibles et qu'un sous refroidissement important va favoriser l'apparition de la nucléation spontanée. La valeur correspondant au niveau (-1) du sous-refroidissement a été fixée à 4 K de manière à obtenir un déclenchement de la nucléation avec une probabilité d'environ 50 % à faible puissance acoustique. La valeur correspondant au niveau (1) du sous refroidissement a été fixée à 8 K.

Classiquement le paramètre α de la matrice est choisi de manière à obtenir :

- Le critère d'isovariance par rotation (cf. annexe VI) : $\alpha = n_F^{0,25}$
- Un domaine de forme sphérique : $\alpha = k^{0,5}$

Pour obtenir le critère de quasi-orthogonalité (cf. annexe VI) le nombre de points au centre n_C doit respecter : $n_c = 4n_F^{0,5} + 4 - 2k$

Pour un plan d'ordre 2 (k = 2) la valeur de $\alpha = 1,414$ est donc généralement adoptée et 8 points au centre permettent d'obtenir le critère de quasi-orthogonalité.

Dans notre cas, le paramètre α , égal à 1,56, a été choisi de sorte que l'on puisse inclure une expérience de nucléation spontanée (puissance acoustique nulle) dans une matrice en étoile à partir de la matrice factorielle formée comme décrit précédemment. Le nombre de points au centre a été limité à 5 (tab. B-6) pour des raisons de durée de la campagne expérimentale.

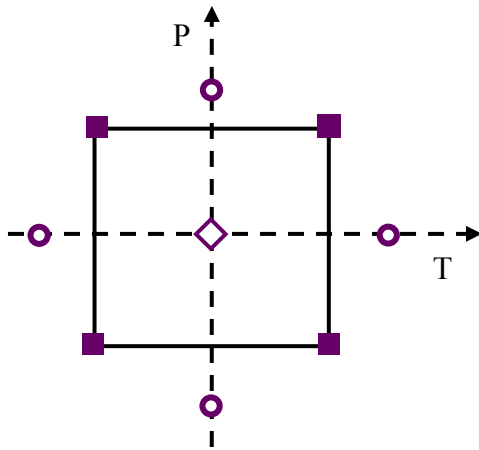


Figure B-23 : Schéma d'une matrice d'expérience de type Box-Wilson à 2 facteurs

	$-\alpha$	-1	0	1	α
ΔT (K)	2,9	4	6	8	9,1
P (u.a.)	0	25	70	115	140
B (-)		min		max	

Tableau B-5: Valeurs physiques et normalisés des paramètres expérimentaux

coupes	n_F	n_E	n_C
transversales	19	9	5
longitudinales	8	8	5

Tableau B-6: Nombre de points constituant les matrices d'expériences pour les plans de coupe transversales et longitudinales

B.3.2 Etudes préliminaires

Les études préliminaires ont été réalisées à partir de plans de coupe transversaux.

B.3.2.1 Adaptation du mode opératoire de solidification

Cette étude préliminaire avait pour objectif de déterminer le mode opératoire de congélation optimal en vue de l'étude de l'effet de la nucléation induite par ultrasons sur la taille des cristaux de glace. Les deux paramètres étudiés sont la durée d'application des ultrasons et la température à laquelle est maintenu l'échantillon après le déclenchement de la nucléation, c'est-à-dire pendant la phase de croissance cristalline. Le mode opératoire décrit au paragraphe B.2.3.1 sans étape de foisonnement a été appliqué.

Plusieurs plans factoriels contenant les paramètres puissance acoustique (P) et sous-refroidissement (ΔT) variant sur deux niveaux (-1 et +1) ont été réalisés afin de déterminer les effets intervenant dans la relation :

$$L = E_0 + E_1 \Delta T + E_2 P + E_{12} \Delta T \cdot P \quad (6)$$

Les deux premiers en suivant l'option A du protocole avec des temps d'exposition de 3 secondes et 1 seconde et le troisième en suivant l'option B et un temps d'exposition de 1 seconde.

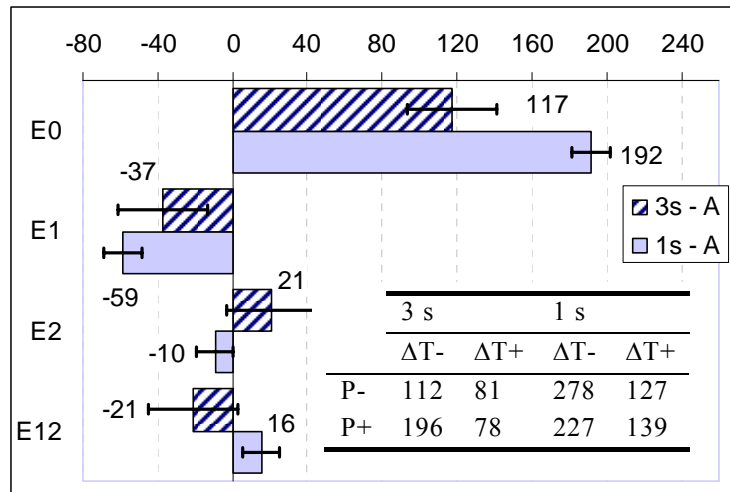


Figure B-24 : Influence du temps d'exposition aux ultrasons sur la taille moyenne des cristaux d'après un plan factoriel à deux niveaux

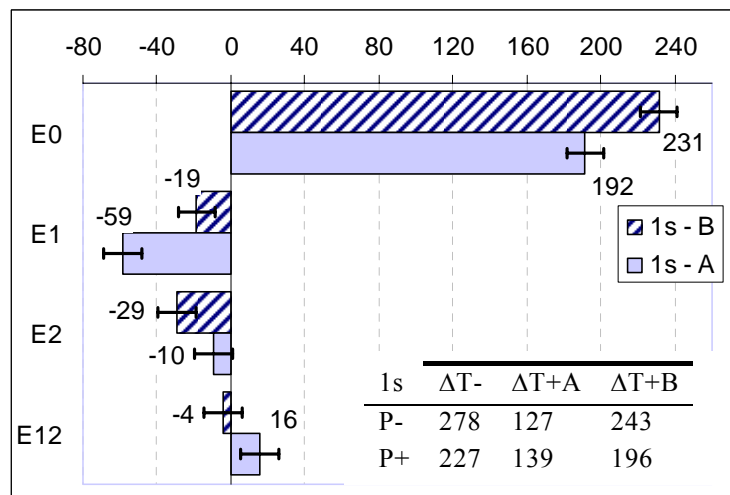


Figure B-25 : Influence de la température pendant la phase de cristallisation sur la taille des cristaux d'après un plan factoriel à deux niveaux

Lorsque la durée d'exposition aux ultrasons augmente de 1 à 3 secondes la taille moyenne des cristaux de glace diminue de 40 % (fig B-24). Le nombre de nuclei formés est donc d'autant plus important que l'exposition aux ultrasons est longue. Cependant la diminution en taille des cristaux peut également être la conséquence de la nucléation secondaire (fragmentation) qui sera favorisée par de longues expositions. Le modèle théorique (cf. chapitre C), valable pour de courtes expositions, prévoit un effet négatif de la pression acoustique, c'est-à-dire qu'une augmentation de ce paramètre conduit à une diminution de la réponse, ce qui n'est constaté expérimentalement que pour l'exposition courte de 1 seconde.

Les cristaux obtenus lors du protocole (B) dont l'étape de cristallisation se déroule à une température plus importante que la température de nucléation (ΔT^+B sur la figure B-25) sont plus gros que ceux obtenus lors du protocole (A) dont les température des étapes de cristallisation et de nucléation sont identiques (ΔT^+A sur la figure B-25).

De nombreux nuclei se sont donc créés après le déclenchement de la nucléation par ultrasons lors de l'étape de cristallisation lorsque la température n'est pas augmentée. On remarque également, que lorsque la température est augmentée, l'effet de la température diminue en valeur absolue car ce paramètre n'intervient alors plus que dans la phase de nucléation et non dans celle de croissance. L'effet de la pression acoustique, qui se trouve moins masqué par l'effet de la température, augmente en valeur absolue.

Afin de s'affranchir de toute nucléation après l'application des ultrasons, le temps d'exposition aux ultrasons a donc été fixé à 1 seconde et la température de l'étape de cristallisation a été fixée à - 4 °C.

B.3.2.2 Recherche des facteurs les plus influents

L'étude bibliographique a permis de dégager que le sous refroidissement, la puissance acoustique et la concentration initiale en bulles dans la solution constituent les paramètres clés de la sononucléation. Un plan factoriel faisant intervenir ces 3 facteurs a donc été mis en œuvre pour déterminer leurs effets sur la taille moyenne des cristaux à travers la relation suivante :

$$Y = E_0 + E_T \Delta T + E_P P + E_B B + E_{TP} \Delta T . P + E_{TB} \Delta T . B + E_{BP} P . B + E_{TPB} \Delta T . P . B \quad (7)$$

Le mode opératoire décrit au paragraphe B.2.3.1, avec une durée d'application des ultrasons de 1 seconde et une température de cristallisation de -4 °C a été appliquée.

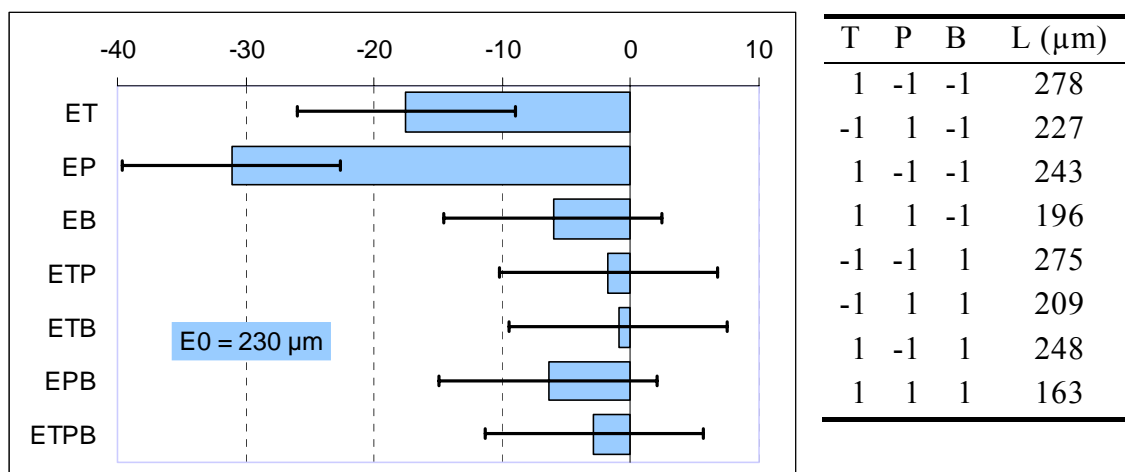


Figure B-26 : Effet du sous-refroidissement, de la puissance acoustique et de la concentration en bulles d'après un plan d'expériences factoriel à deux niveaux

On constate que seuls les effets de la puissance acoustique et du sous-refroidissement sont significatifs (fig. B-26). En particulier, les effets et interactions où intervient la concentration en bulles sont négligeables, ce qui signifie que ce paramètre n'a pas ou peu d'influence sur la taille des cristaux de glace malgré que son impact sur la nucléation ait été souligné dans la littérature. Bien que le mode opératoire préconisé par Zhang (2001) ait été appliqué pour faire varier la concentration en bulles aucune mesure des concentrations effectives obtenues n'a été effectuée. Il est donc possible que la méthode employée n'ait pas permis de saturer la solution en bulles, ou bien que le temps nécessaire à la stabilisation en température de l'échantillon avant le déclenchement de la nucléation (supérieur à 30 minutes) ait été suffisant pour que le nombre de bulles diminue de manière conséquente.

B.3.3 Corrélations expérimentales et surfaces de réponse

Dans ce paragraphe, les résultats définitifs de l'étude expérimentale seront exposés.

B.3.3.1 Choix du modèle

Le modèle suivant, du second ordre et à six coefficients, a été proposé :

$$Y = E_0 + E_T \Delta T + E_P P + E_{TP} \Delta T \cdot P + E_{T^2} \Delta T^2 + E_{P^2} P^2 \quad (8)$$

Une procédure de sélection a été appliquée afin de déterminer le modèle le plus pertinent pour chaque paramètre étudié (la taille des cristaux, leur circularité, et leur homogénéité) et pour les deux types de sections de l'échantillon (transversales et longitudinales). Cette procédure est de type arrière : la régression est effectuée sur le modèle complet de second ordre (équation 4), le coefficient le moins significatif est éliminé et la régression recalculée. La procédure est arrêtée lorsque tous les coefficients sont significatifs et que la qualité du modèle ne baisse pas sensiblement.

La qualité d'un modèle est souvent quantifiée à l'aide du coefficient de corrélation :

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_i (y_i - \hat{y}_i)^2}{\sum_i (y_i - \bar{y})^2} \quad (9)$$

où : y_i est la réponse au point i , \hat{y}_i la valeur prédite correspondante et \bar{y} la valeur moyenne des réponses.

Cependant, comme la diminution du R^2 est automatique avec la diminution du nombre de coefficients, l'usage de coefficients de corrélation pondérés (avec le nombre de

coefficients du modèle et le nombre d'observations, tel que R_{adj}^2 ou AIC) est préconisé. Pour avoir une meilleure estimation des performances de prédiction il ne faut pas que l'observation i soit prise en compte pour prédire la valeur de la réponse correspondante (voir annexe VI). Le coefficient de corrélation ajusté $PRESS$ (Predicted Residual Sum of Squares), basé sur ce principe, a été préféré pour quantifier l'amélioration de la qualité des modèles au cours de la procédure.

$$R_{PRESS}^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i(-i))^2}{\sum_i (y_i - \bar{y})^2} \quad (10)$$

où $\hat{y}_i(-i)$ est la prédiction de la réponse pour l'observation i calculée sans prendre en compte l'observation i (avec cette définition il est donc nécessaire d'effectuer autant de régressions que d'observations).

Par rapport au modèle complet, la suppression des coefficients non significatifs conduit à une amélioration des indicateurs de la qualité de la régression que sont R_{adj}^2 , R_{PRESS}^2 et AIC (voir définitions et valeurs Annexe VI). Outre l'intérêt d'obtenir un modèle décrivant au mieux le phénomène étudié, travailler avec le modèle le plus simple possible améliore la précision obtenue sur la réponse, précision qui peut être doublée lorsque le modèle est simplifié.

Pour la prédiction de la taille moyenne des cristaux dans le plan transversal, un modèle linéaire (modèle à 3 coefficients : E_0 , E_T , E_P) s'est avéré suffisant (fig. B-27). Ce dernier conduit à bon ajustement entre valeurs prédites et valeurs expérimentales ($R_{adj}^2 = 0.81$). Dans le plan longitudinal (fig. B-28) un coefficient supplémentaire (E_{T2}) s'est avéré nécessaire afin de décrire la réponse. Alors que le modèle linéaire conduit à une forte diminution du facteur de qualité, le modèle quadratique ainsi obtenu permet d'obtenir une qualité d'ajustement comparable à celle du plan transversal. Les figures illustrant le choix des modèles pour la prédiction de la circularité et de la dispersion des tailles sont présentées en annexe IV.

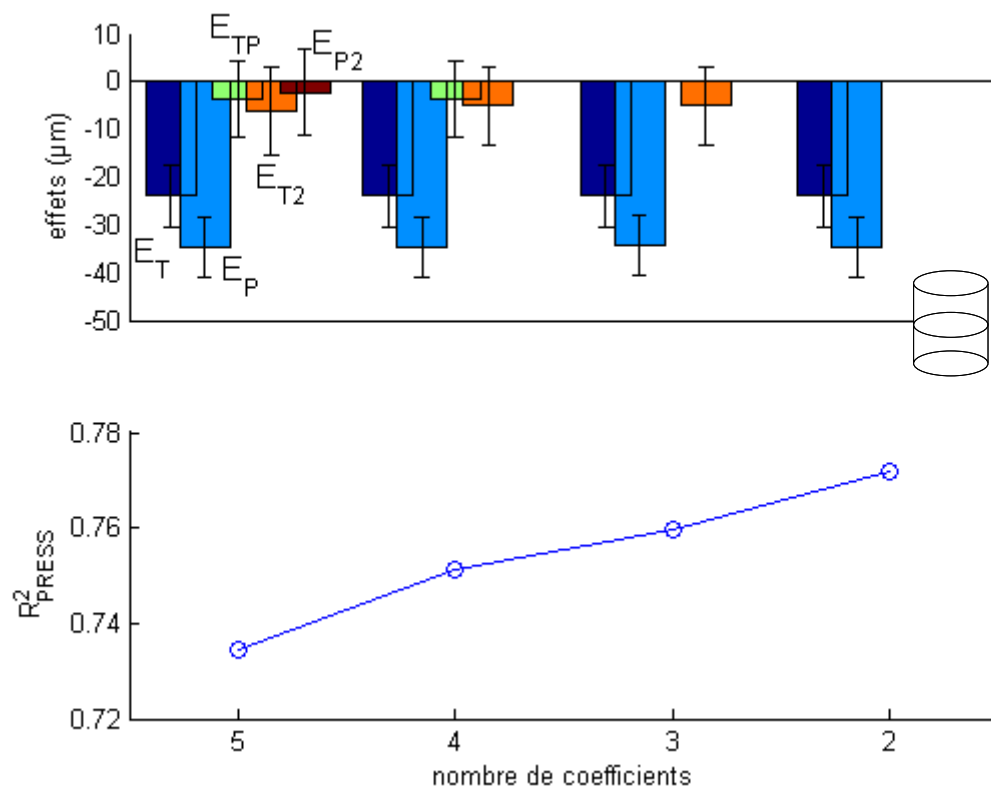


Figure B-27 : Sélection du modèle : taille moyenne des cristaux dans le plan transversal

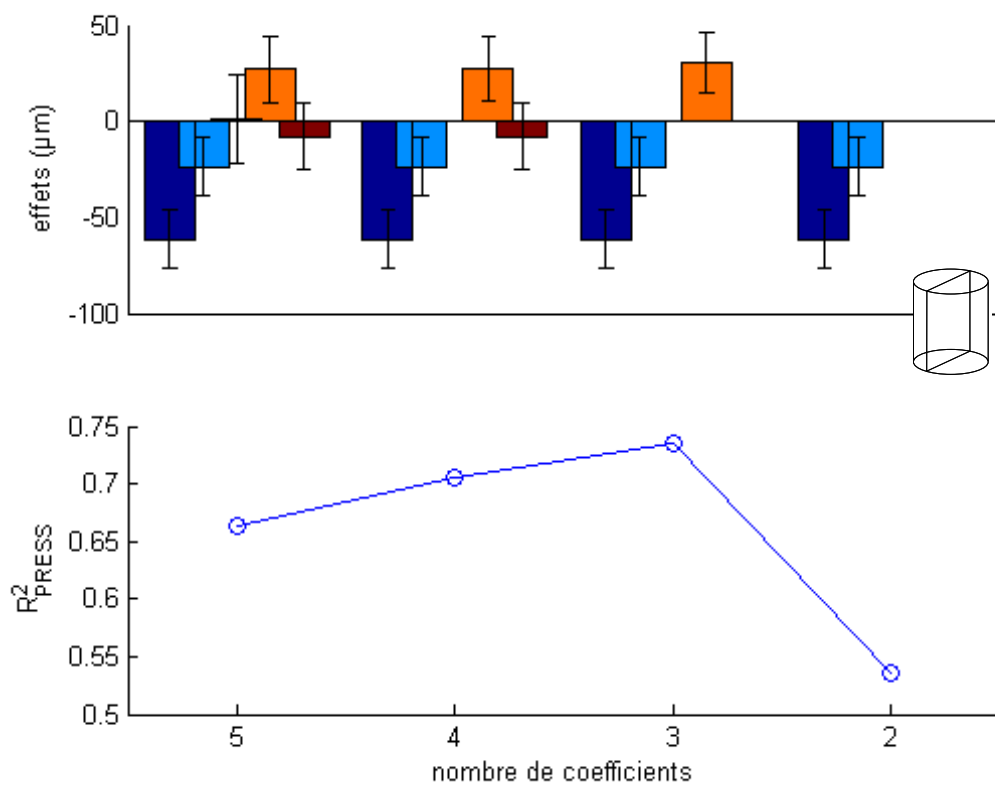


Figure B-28 : Sélection du modèle : taille moyenne des cristaux dans le plan longitudinal

B.3.3.2 Résultats de la modélisation et discussion

Les facteurs de qualité des modèles décrivant les réponses obtenues en coupes longitudinales sont supérieurs à ceux obtenus en coupes transversales sans que l'on puisse conclure si cela résulte d'un meilleur ajustement du modèle ou du nombre plus réduit de points de mesure. Par contre, ce dernier point conduit à obtenir des intervalles de confiance sur la réponse estimée bien supérieures pour les coupes longitudinales que pour les coupes transversales (fig. B-30)

B.3.3.2.a Taille moyenne des cristaux (L)

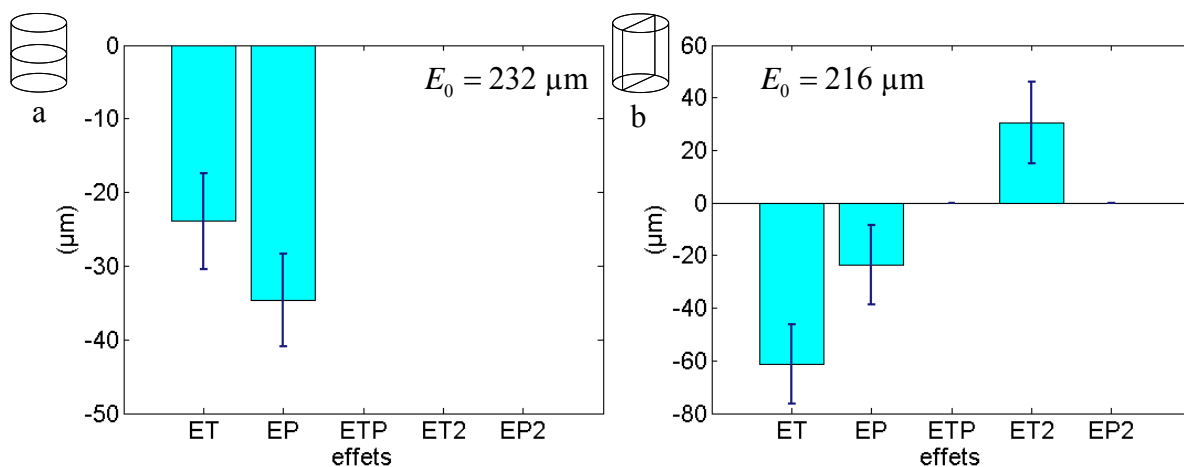


Figure B-29 : Taille moyenne des cristaux : coefficients du modèle – coupes transversales (a) et longitudinales (b)

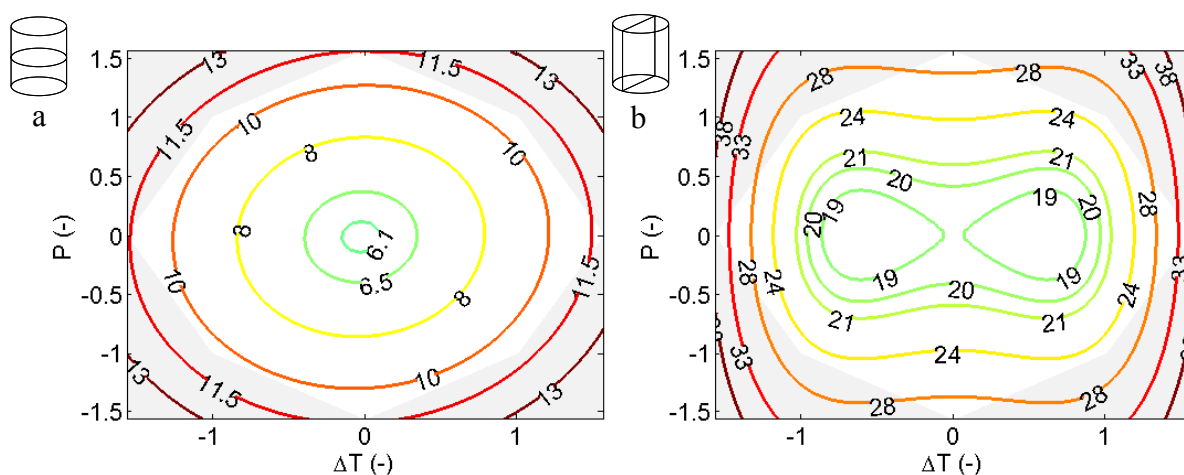


Figure B-30 : Taille moyenne des cristaux : intervalle de confiance à 95 % (μm) de la surface de réponse – coupes transversales (a) et longitudinales (b)

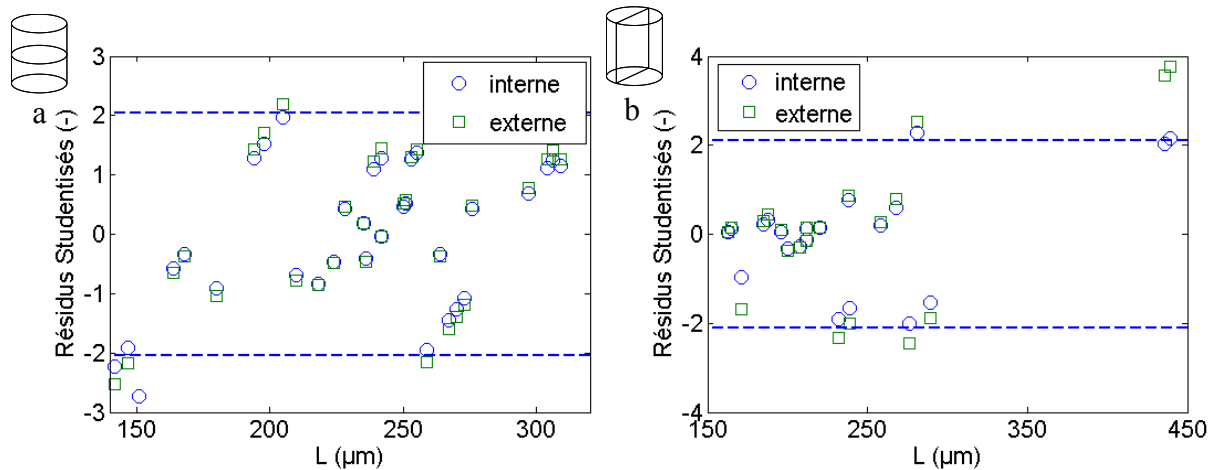


Figure B-31 : Etude de la taille moyenne des cristaux : résidus du modèle en fonction de la réponse mesurée – coupes transversales (a) et longitudinales (b)

Les coefficients des modèles sélectionnés pour les deux plans de coupe sont représentés figure B-29.

Dans les deux plans de coupe la variance estimée par l'ANOVA est légèrement supérieure à la variance expérimentale (annexe IV), ce qui est cohérent puisque cette première prend en compte à la fois la seconde et le manque d'ajustement du modèle.

La figure B-31 présente les résidus Studentisés internes et externes (voir définition en annexe VI) en fonction de la réponse. Ces deux types de résidus sont normalisés par rapport à leur variance (qui est différente de la variance de l'erreur). Le résidu Studentisé interne présente un inconvénient fort : l'importance du résidu est évaluée à partir d'une observation qui a participé à la régression. Si l'observation est fortement influente, elle peut présenter un résidu interne très faible et conduire à conclure qu'elle est bien modélisée alors qu'elle fausse totalement les calculs. Pour pallier ce problème, le résidu studentisé externe est utilisé.

Le graphique des résidus en fonction de la longueur montre que les résidus internes sont aléatoirement répartis autour de zéro, ce qui valide l'hypothèse d'erreur aléatoire, et qu'ils sont en quasi-totalité inférieurs en valeur absolue à l'intervalle de confiance accordé, ce qui montre l'absence de point aberrant. De plus, comme les résidus externes sont proches des résidus internes, le modèle ne comporte pas de points exagérément influents (points bien prédits mais qui ont une forte influence sur le modèle cf. annexe VI) à l'exception des mesures en coupe longitudinales au point (-1,56 ; 0).

La figure B-32 présente la surface de réponse décrivant la taille moyenne des cristaux dans le plan transversal en fonction du sous-refroidissement (ΔT) et de la puissance acoustique (P), les points noirs correspondant aux points de la matrice d'expérience. La longueur des cristaux estimée varie de 180 à 285 μm dans le domaine d'étude

avec une moyenne de 230 μm (fig. B-29a) tandis que l'incertitude associée est inférieure à 10 μm (figure B-30a). La moyenne prédite dans le plan longitudinal, égale à 215 μm (fig. B-29b), est du même ordre de grandeur mais la plage de variation dans le domaine est plus large puisque la longueur des cristaux varie de 160 à 380 μm . L'incertitude associée est quant à elle plus importante et reste inférieure à 28 μm (figure B-30b).

L'augmentation du sous-refroidissement et de la puissance acoustique provoquent la diminution de la taille moyenne des cristaux dans les deux plans de coupe. D'une part, l'effet du sous-refroidissement sur la taille des cristaux a déjà été largement étudié expérimentalement et il est communément admis que son augmentation conduit à une diminution de la taille des cristaux. D'autre part, l'étude bibliographique présentée partie B.1 a montré que l'augmentation de puissance acoustique favorisait la nucléation soit en terme d'augmentation de la température à laquelle elle apparaît (Chow 2002) soit en terme d'augmentation de la probabilité de solidification (Inada 2001). Favoriser la nucléation -phénomène stochastique- signifie en augmenter la probabilité d'occurrence, c'est-à-dire augmenter la cinétique de nucléation et conduit à la formation de nombreux cristaux de faible taille. Nos résultats expérimentaux sont donc qualitativement en accord avec ceux de la littérature. Toutefois les différentes manières d'estimer l'effet de la nucléation, mais également la puissance acoustique, rendent la comparaison quantitative délicate.

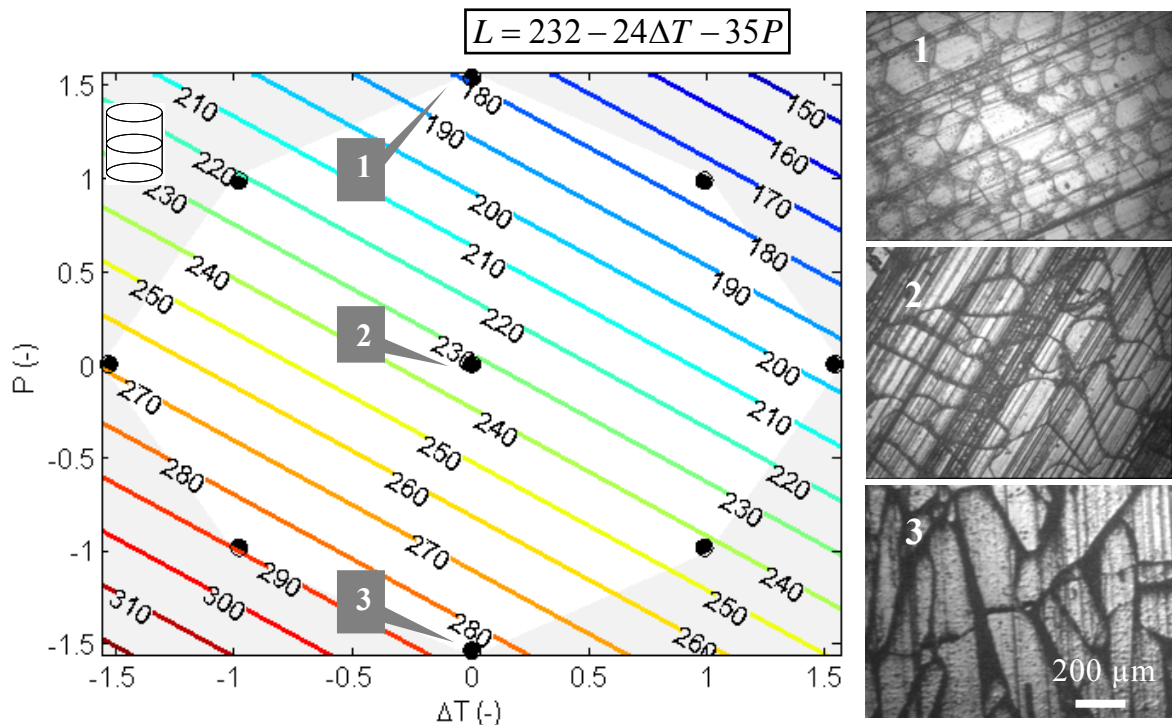


Figure B-32 : Etude de la taille moyenne des cristaux (μm) dans le plan transversal : surface de réponse modélisée et images microscopiques

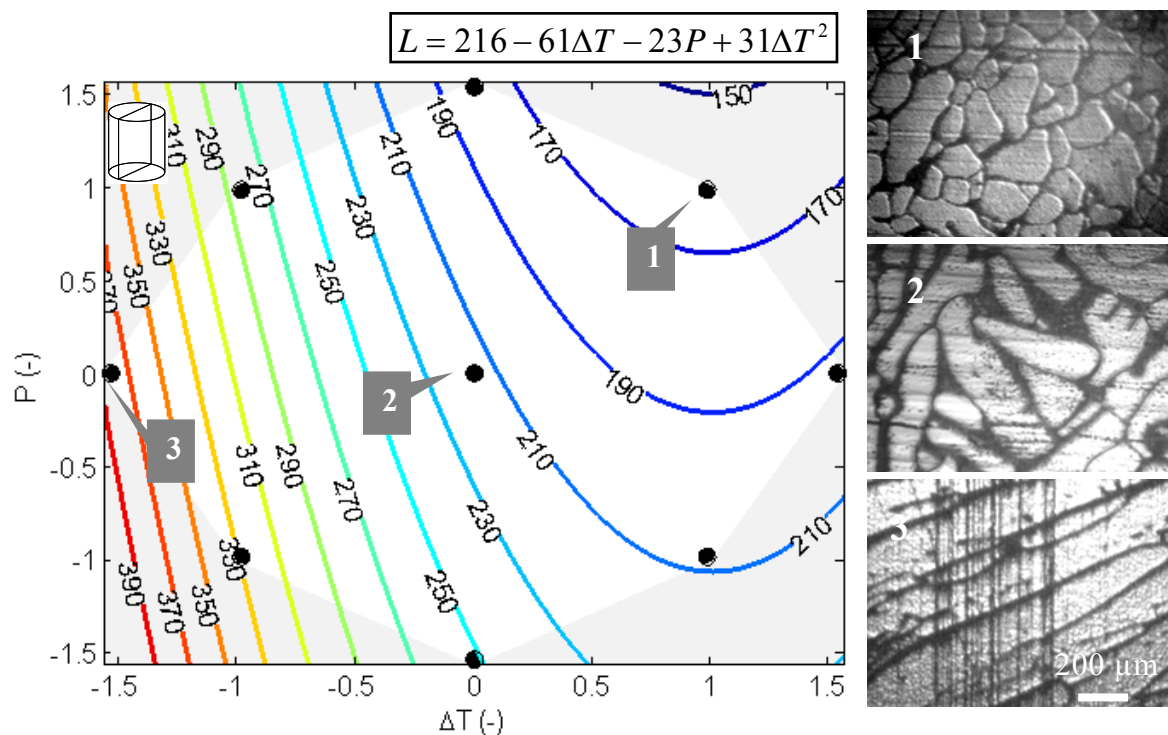


Figure B-33 : Etude de la taille moyenne des cristaux (μm) dans le plan longitudinal : surface de réponse modélisée et images microscopiques

B.3.3.2.b Circularité moyenne des cristaux (C)

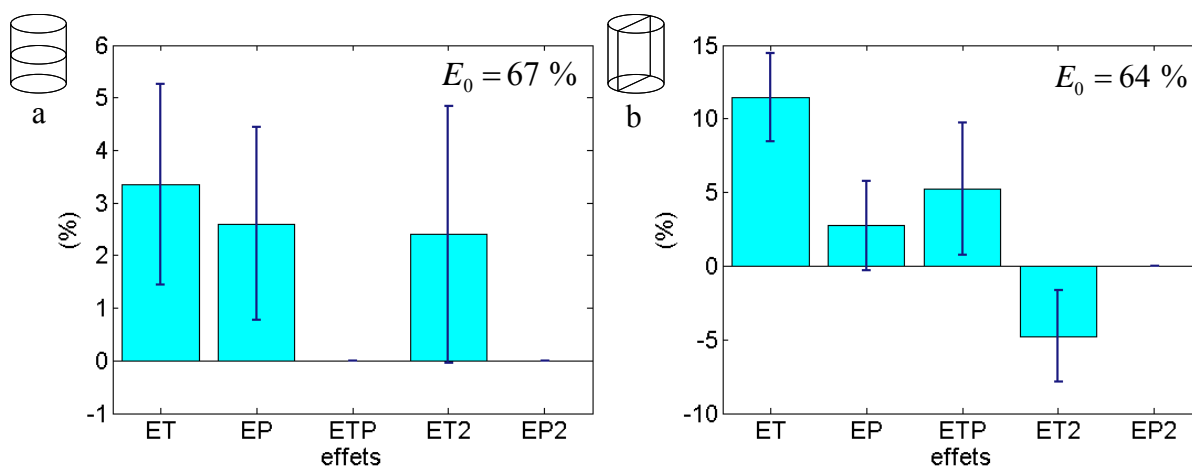


Figure B-34 : Circularité moyenne des cristaux : coefficients du modèle – coupes transversales (a) et longitudinales (b)

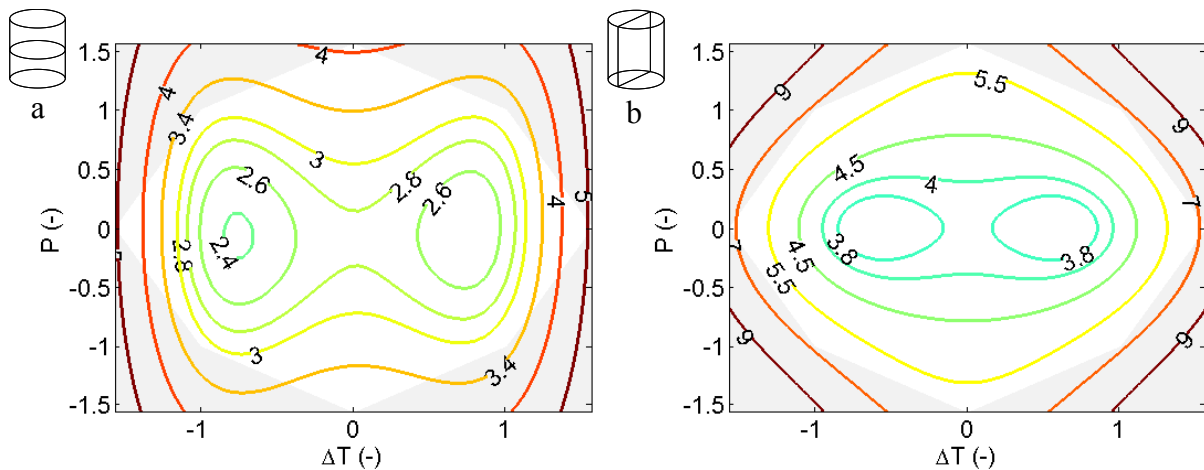


Figure B-35 : Circularité moyenne des cristaux : intervalle de confiance à 95 % (μm) de la surface de réponse – coupes transversales (a) et longitudinales (b)

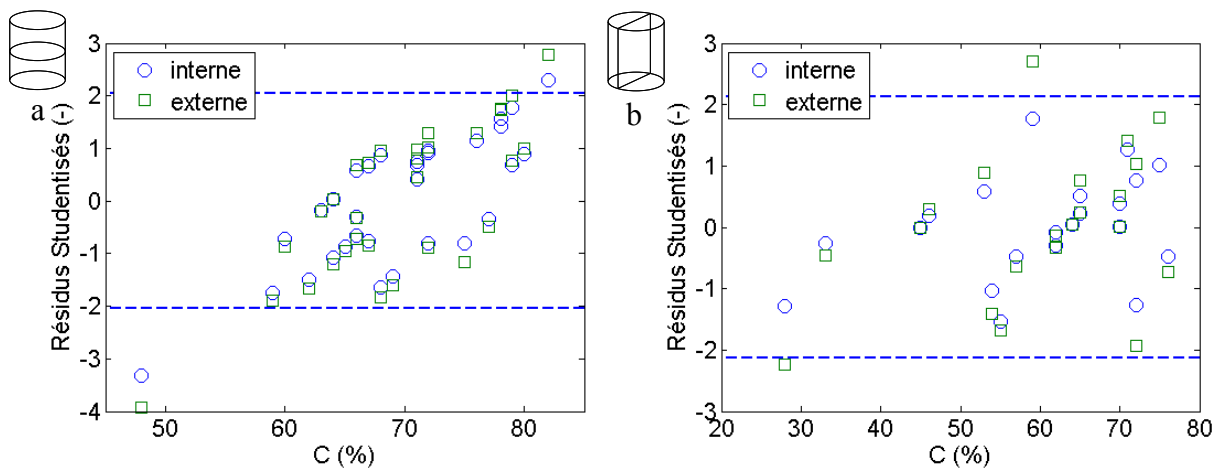


Figure B-36 : Circularité moyenne des cristaux : résidus du modèle en fonction de la réponse mesurée – coupes transversales (a) et longitudinales (b)

Le graphique des résidus en fonction de la circularité dans le plan transversal (fig. B-36a) montre que ces derniers sont en quasi-totalité inférieurs en valeur absolue à l'intervalle de confiance accordé. Un seul point aberrant apparaît, ayant une circularité beaucoup plus faible que celle des autres ($< 50\%$), et étant mal prédit par le modèle car présentant un fort résidu studentisé. Ce point correspond à une expérience de nucléation spontanée et il est possible que le mécanisme de formation des cristaux ait été la solidification directionnelle plutôt que la solidification en volume (Searles 2001). Par ailleurs, les résidus présentent une certaine corrélation : le modèle semble sous-estimer la circularité des cristaux de forte circularité et inversement.

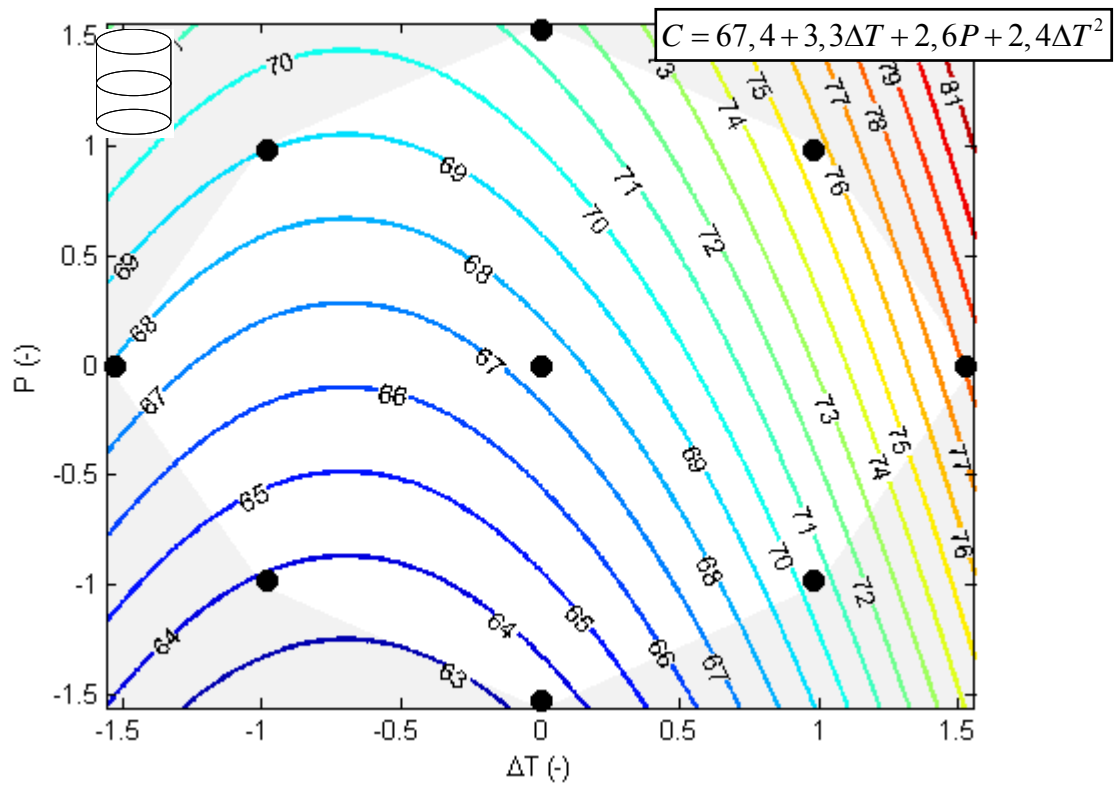


Figure B-37 : Circularité moyenne des cristaux (%) dans le plan transversal : surface de réponse modélisée

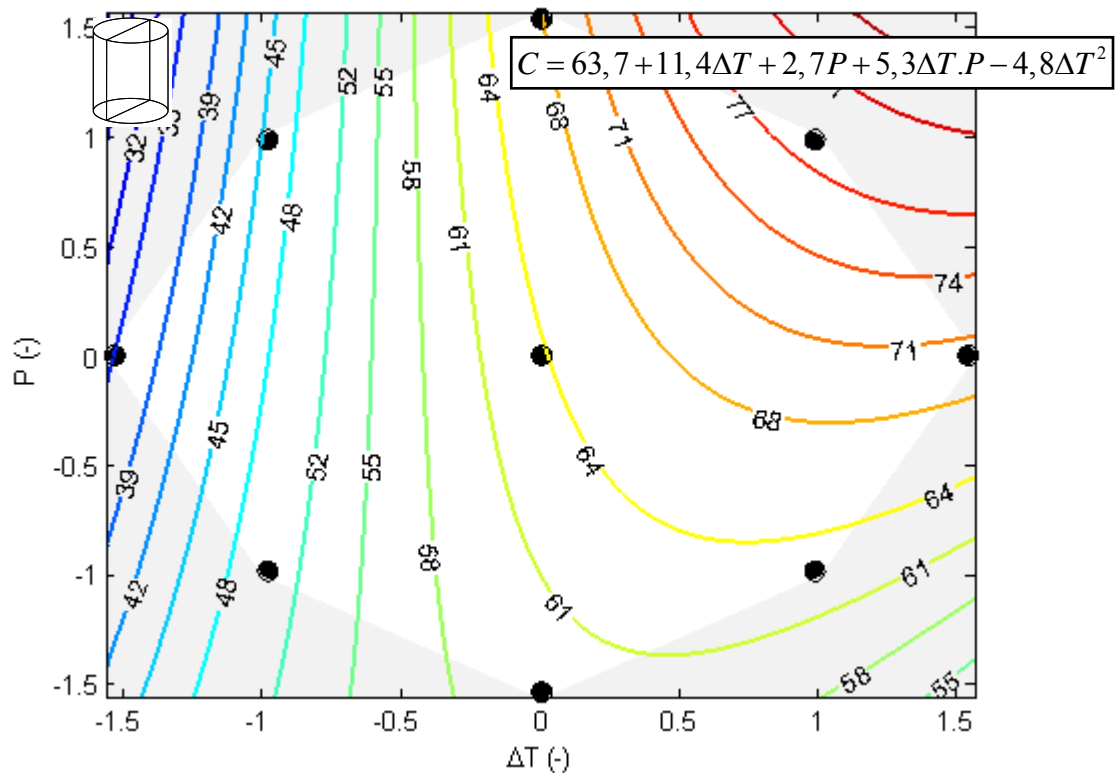


Figure B-38 : Circularité moyenne des cristaux (%) dans le plan longitudinal : surface de réponse modélisée

Dans le plan transversal, la circularité des cristaux estimée varie de 63 à 78 % avec une moyenne d'environ 68 % (fig. B-37) tandis que l'incertitude associée est inférieure à 4 % (fig. B-35a). La moyenne prédite dans le plan longitudinal, égale à 63 %, est du même ordre de grandeur mais la valeur minimale de circularité est beaucoup plus faible puisque cette dernière varie de 35 à 78 % (fig. B-38). L'incertitude associée est quant à elle du même ordre de grandeur que dans le plan transversal (fig. B-35b).

La circularité des cristaux augmente avec le sous-refroidissement et avec la pression acoustique. Globalement, en combinant les résultats sur la taille moyenne et la circularité moyenne, il apparaît que plus les cristaux sont petits (et donc nombreux), plus ils présentent une circularité élevée. Ceci est corrélé par les résultats de l'étude menée par Searles (2001) qui a montré que les cristaux de glace dans une solution d'HES 10% sont gros et présentent une structure lamellaire lorsque la nucléation a lieu à faible sous-refroidissement et ils sont petits avec une structure sphérolitique à fort sous-refroidissement.

B.3.3.2.c Dispersion de la taille des cristaux (ΔL)

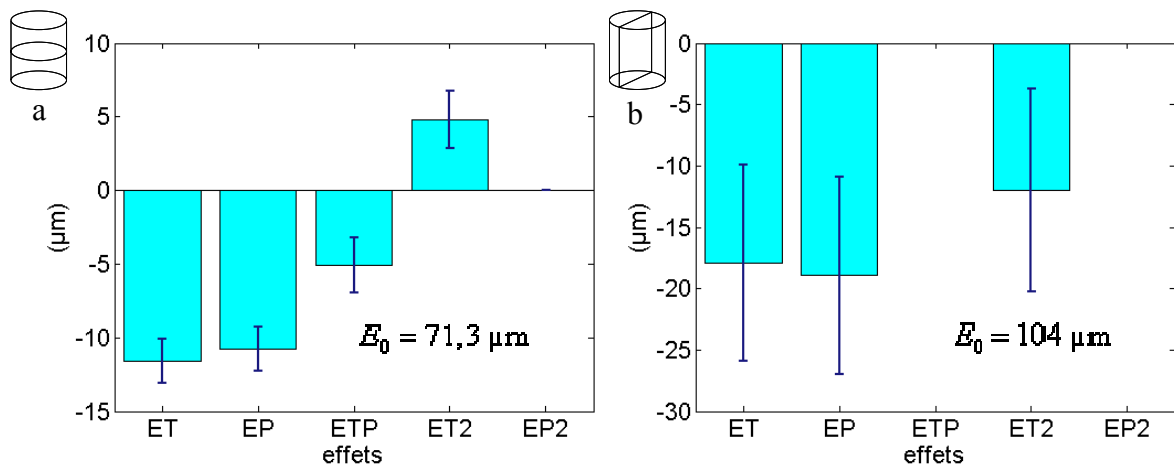


Figure B-39 : Dispersion de la taille des cristaux : coefficients du modèle – coupes transversales (a) et longitudinales (b)

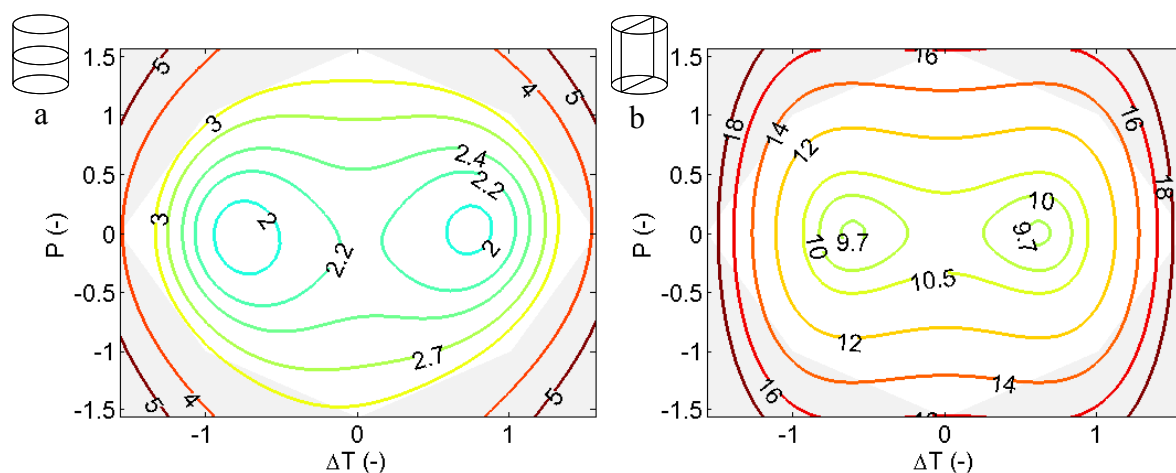


Figure B-40 : Dispersion de la taille des cristaux : intervalle de confiance à 95 % (μm) de la surface de réponse – coupes transversales (a) et longitudinales (b)

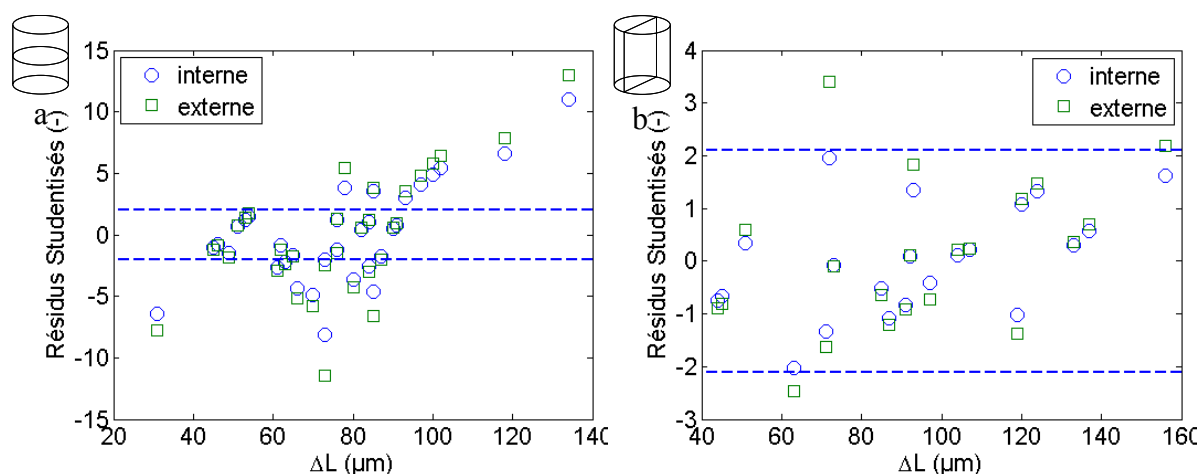


Figure B-41 : Dispersion de la taille des cristaux : résidus du modèle en fonction de la réponse mesurée – coupes transversales (a) et longitudinales (b)

La dispersion de la taille des cristaux dans le plan transversal varie de 50 à 98 μm (fig. B-42) dans le domaine avec une moyenne de 70 μm (fig. B-39a) tandis que l'incertitude associée est inférieure à 4 μm (fig. B-40). La dispersion est plus importante dans le plan longitudinal puisque l'écart type moyen est estimé à environ 100 μm (fig. B-39b) et la valeur maximale prédite dans le domaine est de 130 μm (fig. B-43). L'incertitude associée est plus importante pour les raisons évoquées lors de l'étude des précédentes réponses et reste inférieure à 15 μm (fig. B-40).

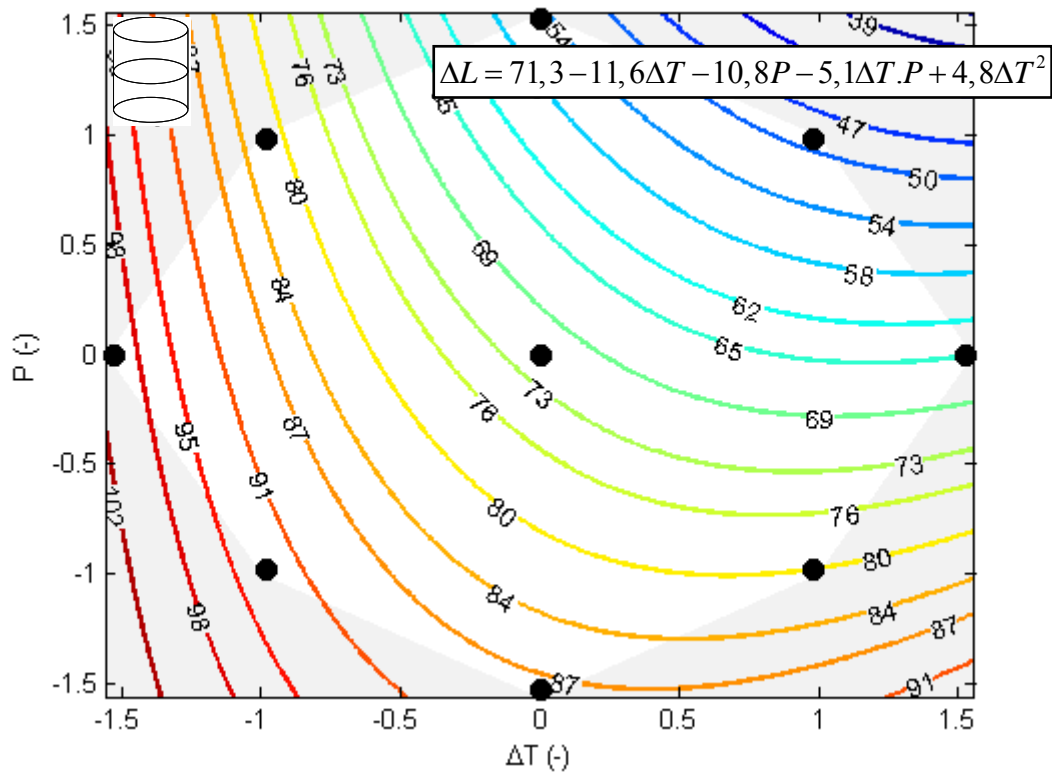


Figure B-42 : Dispersion de la taille des cristaux (μm) dans le plan transversal : surface de réponse modélisée

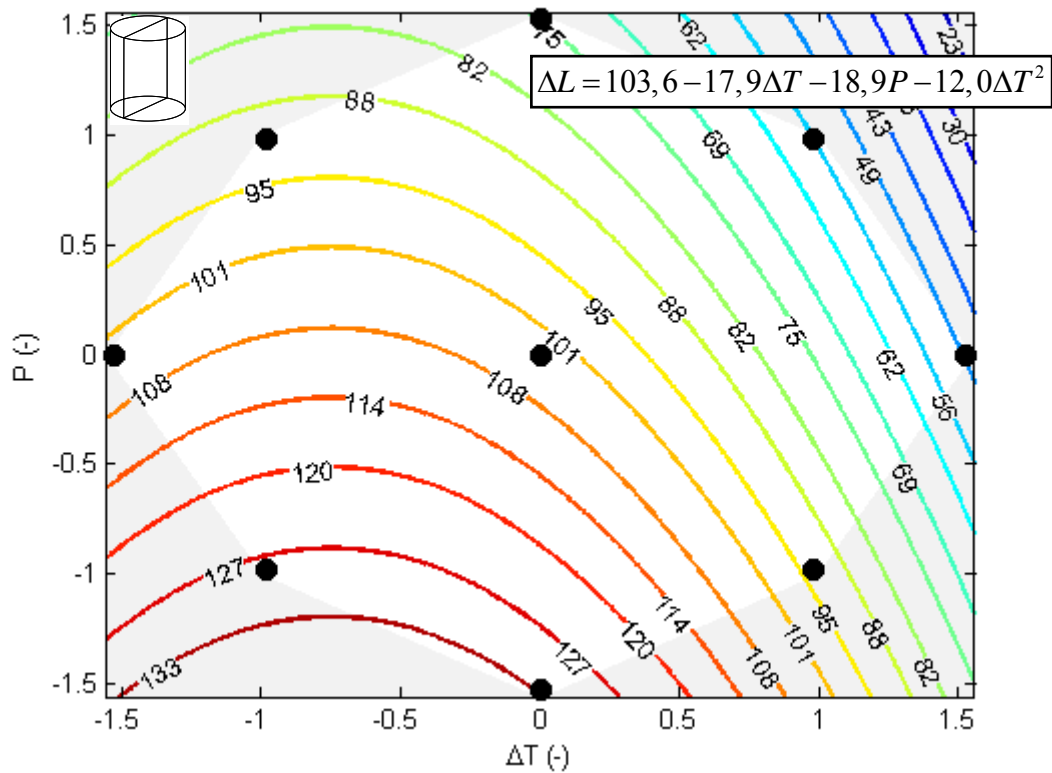


Figure B-43 : Dispersion de la taille des cristaux (μm) dans le plan longitudinal : surface de réponse modélisée

Dans les deux plans de coupe, la taille des cristaux est plus homogène lorsque le sous-refroidissement et la pression acoustique sont élevés donc lorsque la cinétique de nucléation est forte (fig. B-42 et B-43). L'hétérogénéité provient probablement en majeure partie des nouveaux cristaux, plus petits, qui se forment après l'application des ultrasons pendant la phase de cristallisation. Si l'on suppose que le nombre de ces nouveaux cristaux ne dépend pas du nombre de nuclei créés à l'aide des ultrasons, la dispersion de la taille sera d'autant plus grande que la proportion de "nouveaux" sera grande, donc que le nombre de nuclei créés par sonication aura été faible.

Il semble également, même si cela n'a pas été évalué, qu'il existe une hétérogénéité spatiale au sein du flacon. En particulier, des zones proches paroi ou la taille moyenne des cristaux était plus faible ont été repérées. Dans le cas de la congélation sans ultrasons des écarts importants de tailles cristalline sont spécifiques à une nucléation s'amorçant sur le fond du flacon (zone où la température est la plus faible) suivie d'une cristallisation directionnelle se propageant dans le sens et la direction du gradient de température présent dans le milieu. Lors de nos expérimentations la température de l'échantillon a été homogénéisée avant l'application des ultrasons, mais il n'est pas exclu que la nucléation apparaisse dans une (ou plusieurs) zone(s) privilégiée(s) du fait de la non-uniformité du champ acoustique dans le flacon. Il a en effet été constaté expérimentalement que deux types de mécanismes de nucléation pouvaient avoir lieu : nucléation localisée ou globale. Lors de la nucléation localisée les nuclei semblent se former contre une paroi (latérale ou du fond) du flacon, tandis que lors de la nucléation globale l'ensemble de la solution se solidifie.

Il est enfin à noter que l'hétérogénéité mesurée est en partie inhérente à la méthode de mesure. En effet même si tous les cristaux étaient des sphères de tailles identiques, le fait que le plan d'observation ne coupe pas l'ensemble des sphères selon un plan diamétral, conduirait à une dispersion des tailles mesurées autour du diamètre réel.

B.4 Conclusions

Un dispositif expérimental permettant de déclencher la nucléation de glace à l'aide d'ultrasons au sein de solution aqueuses a été conçu. Ce dispositif reproduit la configuration d'un lyophilisateur industriel, puisque la solution est contenue dans un flacon refroidi par une plaque thermostatée ayant également pour fonction de transmettre l'onde ultrasonore. Les caractéristiques géométriques des cristaux de glace (taille et faciès) formés par sonication dans une solution aqueuse de mannitol à 10 % ont été déterminées par microscopie optique en chambre froide.

Des études préliminaires ont permis de déterminer qu'une durée d'exposition aux ultrasons de 1 seconde était optimale pour notre étude puisque assez longue pour parvenir à déclencher la nucléation et, selon toute vraisemblance, assez brève pour ne pas provoquer de nucléation secondaire. Aussi afin d'étudier au mieux l'effet du déclenchement de la nucléation par ultrasons sur les caractéristiques des cristaux dans le produit entièrement congelé, il faut également que ceux-ci soient en majorité formés pendant la sonication. Ainsi, après la sonication, la température de la solution a été augmentée à - 4 °C afin favoriser la croissance des cristaux déjà formés au détriment de la formation de nouveaux. Enfin, il a été montré que les paramètres les plus influents étaient le sous-refroidissement et la puissance acoustique. L'influence de la concentration en bulles présentes dans la solution sur la nucléation, rapportée dans la littérature, n'a pas pu être démontrée mais ce paramètre n'a pas pu être réellement contrôlé lors de nos expérimentations.

Une étude de surfaces de réponse a permis la détermination de corrélations empirique reliant les caractéristiques géométriques des cristaux aux paramètres opératoires dans des plans de coupe transversaux et longitudinaux en fonction du sous-refroidissement et de la puissance acoustique. Il a été montré que l'augmentation du sous-refroidissement et de la puissance acoustique conduisent à la diminution de la taille moyenne, et à l'augmentation de la circularité et de l'homogénéité de la taille des cristaux.

Chapitre C : Modèle théorique de la nucléation primaire de glace déclenchée par ultrasons

Bien qu'un mécanisme de nucléation initiée par ultrasons, basé sur la cavitation acoustique, ait été proposé il y a plus de 40 ans, et que les théories de la nucléation spontanée et de la cavitation aient été largement décrites, aucune tentative de rapprochement de ces dernières, dans le but de modéliser la nucléation primaire de glace déclenchée par ultrasons, n'a été proposée. Un premier pas vers cette modélisation est proposé dans ce chapitre.

Les éléments constitutifs du modèle provenant essentiellement de la littérature, son développement sera scindé en étapes, chacune comportant une partie bibliographique et une application numérique, de manière à ce que les éléments théoriques, parfois complexes, apparaissent au plus près des résultats concrets obtenus.

C.1 Synthèse bibliographique sur la cavitation acoustique et les mécanismes de déclenchement de la nucléation de glace associés

C.1.1 Cavitation acoustique

La cavitation a d'abord suscité l'intérêt de la communauté scientifique du fait des effets destructifs qu'elle provoque (Gilmore 1952, Prosperetti 1986, Lezzi 1987, Knapp 1970, Apfel 1981, Hickling 1964, Neppiras 1980, Brennen 1995). Actuellement ce phénomène est plutôt étudié pour ses effets « bénéfiques » comme par exemple en sonochimie (Brian 2001, Margulis 1995) ou en sonoluminescence (Holzfus 1998, Woo Karng 2003, Prosperetti 1999, Kim 2007, Matula 1999, Chu 1996, Yasui 1997, Kwak 1996).

La cavitation correspond à la naissance et à l'oscillation radiale de bulles de gaz et/ou de vapeur dans un liquide soumis à une dépression. Si cette dépression est suffisamment élevée, la pression peut devenir inférieure à la pression de vapeur saturante, et une bulle de vapeur est susceptible de naître. Suivant l'origine de la dépression on distingue deux types de cavitation :

- elle peut être liée à un écoulement de liquide à forte vitesse, par exemple au voisinage d'une pale dans une pompe. En effet, l'accélération d'un fluide conduit à une baisse de sa pression (d'après l'équation de conservation de l'énergie de Bernoulli); on parle alors de cavitation hydrodynamique.

- elle peut être liée aux variations de densité d'un liquide soumis à une onde acoustique (oscillation de pression), en général des ultrasons de puissance; dans ce cas la cavitation est dite acoustique.

En cavitation acoustique une onde de pression dépendante du temps (en général sinusoïdale) se superpose à la pression ambiante. Son effet sur le mouvement de la paroi des bulles peut être plus ou moins violent, si bien que l'on distingue deux types de cavitation : la cavitation stable et la cavitation transitoire (fig. C-1). En cavitation stable les bulles oscillent, souvent de manière non linéaire, autour de leur taille d'équilibre et sur plusieurs cycles de pression. En cavitation transitoire les bulles vont grossir rapidement pour atteindre des tailles au moins égales à deux fois leur taille initiale puis s'effondrer violemment (phénomène de *collapse*), ce qui génère localement des températures et pressions très élevées, et peut même conduire à la formation d'une onde de choc. Les effets induits par ces deux types de cavitation sont donc très différents : la cavitation transitoire est source d'érosion, peut activer des réactions chimiques, et certains chercheurs pensent même qu'il est possible d'exploiter ce phénomène pour réaliser une fusion nucléaire. La cavitation stable est quant à elle à l'origine de micro-courants. Le passage d'un mode à l'autre, qui représente une donnée caractéristique fondamentale du phénomène de cavitation, est régi par la dynamique de la taille des bulles. L'équation de base décrivant cette dynamique et les seuils définissant le passage d'un mode de cavitation à l'autre seront présentés dans les paragraphes suivants.

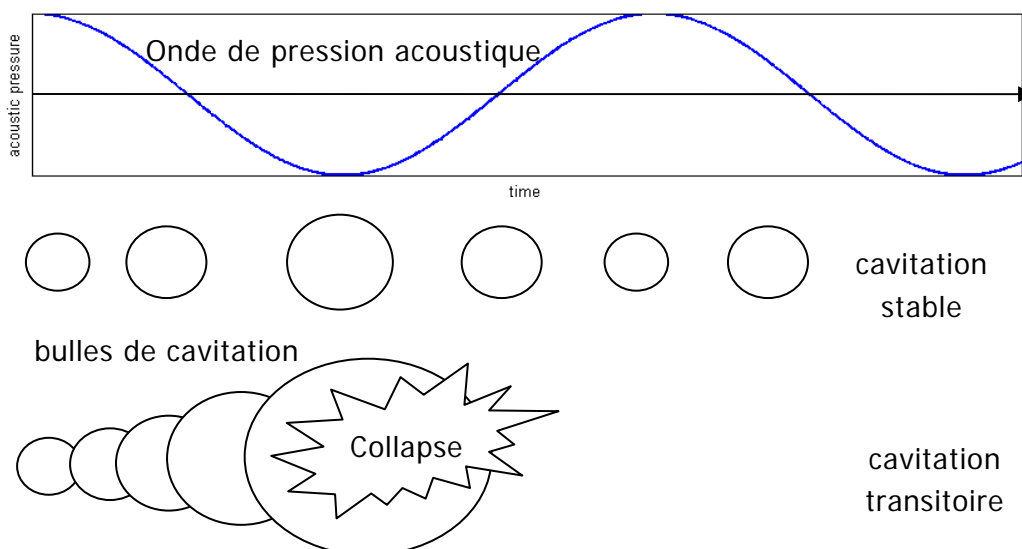


Figure C-1 : Illustration des deux modes de cavitation

C.1.1.1.a Seuils de cavitation

Le seuil de cavitation se calcule différemment selon la taille initiale de la bulle par rapport à sa taille de résonance.

Ces seuils peuvent être exprimés en termes d'amplitude d'onde de pression acoustique critique P_{Ac_r} ou de rayon de bulle critique R_{Cr} . Ainsi ces deux régimes apparaissent dans les conditions suivantes:

- une bulle de rayon R_0 entrera en cavitation stable lorsque $P_A < P_{ac_r}$ et en cavitation transitoire lorsque $P_A > P_{ac_r}$.
- pour une amplitude de pression acoustique P_A , les bulles dont le rayon R_0 est tel que $R_0 < R_{Cr}$ vont entrer en cavitation stable et celle de rayon $R_0 > R_{Cr}$ en cavitation transitoire.

C.1.1.1.b Rayon de résonance

La substitution dans l'équation (13) régissant la dynamique d'une bulle (voir paragraphe C.2.1.1) de R par $R_0 + r$ (petite variation autour de la position d'équilibre) et après linéarisation on obtient la réponse de la bulle à l'onde de pression qui obéit à l'équation suivante :

$\ddot{r} + \omega_r^2 r = \frac{P_A}{\rho R_0} \sin \omega t$, et dont la solution générale est :

$$r = \frac{P_A}{\rho R_0 (\omega_r^2 - \omega^2)} \left[\sin \omega t - \frac{\omega}{\omega_r} \sin \omega_r t \right] \quad (1)$$

où ω_r représente la pulsation de résonance donnée par la relation :

$$\rho \omega_r^2 R_0^2 = 3\gamma(P_0 + 2\sigma/R_0) - 2\sigma/R_0 \quad (2)$$

La relation précédente peut être utilisée pour calculer le rayon de résonance R_r d'une bulle. C'est le rayon pour lequel la fréquence de résonance est identique à la fréquence d'excitation, et qui est donc donné par :

$$\rho \omega_0^2 R_r^2 = 3\gamma(P_0 + 2\sigma/R_r) - 2\sigma/R_r \quad (3)$$

C.1.1.1.c Bulles sous leur taille de résonance

La taille des bulles dont le rayon est inférieur au rayon de résonance est contrôlée par la tension superficielle.

La pression du liquide à la paroi de la bulle s'obtient en écrivant l'équilibre quasi-statique, et s'exprime par la relation : $p(R) = (P_0 + 2\sigma/R_0)(R_0/R)^3 - 2\sigma/R$; elle est minimale lorsque $\frac{dp_L}{dR} = 0$, ce qui conduit à l'expression :

$$R_{Cr} = \left[\frac{3R_0^3}{2\sigma} \left(P_0 + \frac{2\sigma}{R_0} \right) \right]^{1/2} \quad (4)$$

La valeur minimale de p , imposée par un champ acoustique de la forme $p_\infty = P_0 - P_A \sin \omega t$, étant $(P_0 - P_A)$, la condition d'instabilité s'écrit :

$$P_A > P_0 + (P_0 + 2\sigma/R_0)(R_0/R_{Cr})^3 - 2\sigma/R_{Cr}.$$

En remplaçant R_{Cr} par l'expression (4) il vient :

$$P_{ACr} = P_0 + \frac{4}{3} \left[\frac{2\sigma^3}{3R_0^3(P_0 + 2\sigma/R_0)} \right]^{1/2} \quad (5)$$

Cette équation donne le seuil de pression en fonction des paramètres P_0 et R_0 au dessus duquel la cavitation passe d'un mode stable à un mode transitoire. Cette condition est couramment dénommée seuil de Blake. Il est à noter que ces conditions ne s'appliquent qu'à des bulles remplies de gaz. Il n'existe pas de formulation similaire pour des bulles de vapeur. Pour définir le seuil de Blake, s'appliquant seulement aux petites bulles (de taille inférieure à leur taille de résonance) les termes d'inertie ont été négligés, rendant ainsi ce seuil indépendant de la fréquence d'excitation. Cependant pour des bulles plus grosses il a été observé que ce seuil peut devenir dépendant la fréquence. Ainsi la figure C.2 présente le cas d'une bulle d'air de $0,8 \mu\text{m}$ dans de l'eau. A une fréquence 5 MHz (pointillés), la bulle est sous sa taille de résonance, et elle va entrer en cavitation transitoire comme la théorie précédente le prévoit. Par contre lorsque la fréquence est augmentée à 15 MHz (trait plein), la bulle est au dessus de sa taille de résonance et elle oscille alors de façon stable.

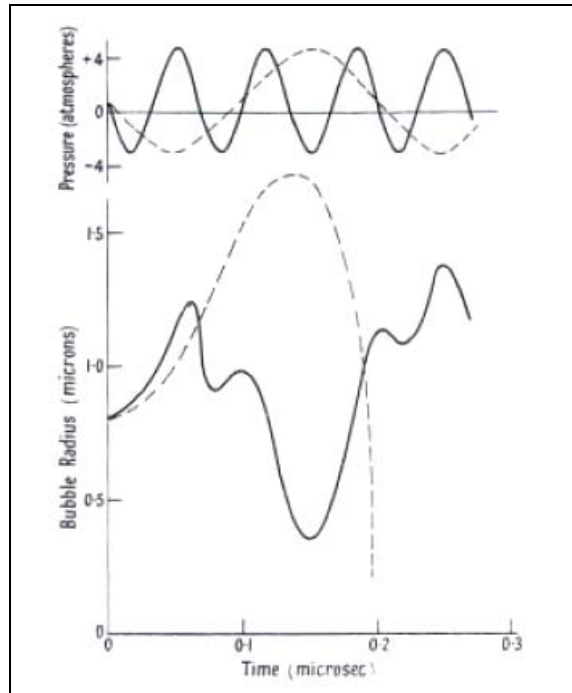


Figure C-2 : Evolution temporelle du rayon d'une bulle soumise à un champ de pression acoustique - cavitation stable et transitoire (d'après Neppiras 1980).

C.1.1.1.d *Bulles au dessus de leur taille de résonance*

En se basant sur les solutions exactes de l'équation de Rayleigh-Plesset (13) présentée ci-après et exprimant la dynamique de la paroi de la bulle, on montre que le critère $R_{\max}/R_0 \approx 2$ peut être utilisé pour définir le seuil de cavitation transitoire pour des bulles plus grosses que leur taille de résonance. Apfel (1981) a montré qu'une expression simple de R_{Cr} pouvait alors être obtenue sous la forme suivante :

$$\frac{R_{Cr}}{R_r} > \frac{2}{3} \left(\frac{P_A}{P_0} - 1 \right) \left(\frac{2P_0}{3P_A} \right)^{1/2} \left[1 + \frac{2}{3} \left(\frac{P_A}{P_0} - 1 \right) \right]^{1/3} \quad (6)$$

Cette équation n'est valable que pour des valeurs de $\frac{P_A}{P_0}$ supérieures à 2.

C.1.1.1.e *Paramètres acoustiques et cavitation transitoire*

On peut représenter le seuil de cavitation transitoire de bulles de gaz contenues dans de l'eau en appliquant les relations (5) et (6) dans leur domaine de validité respectifs. Ce domaine est déterminé en calculant le rayon de résonance avec l'équation (3).

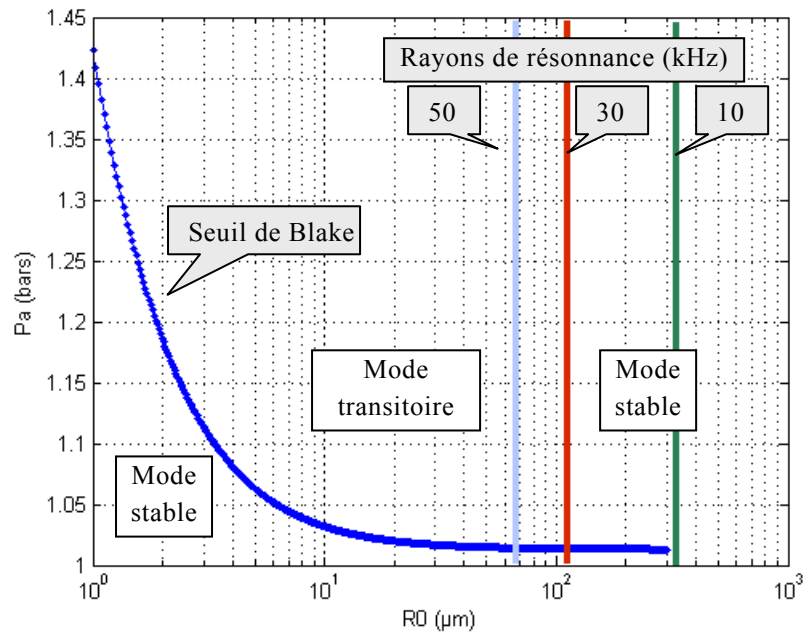


Figure C-3 : Seuil de cavitation transitoire exprimé en seuil de pression acoustique en fonction du rayon initial R_0 de la bulle de gaz, dans de l'eau à 20°C et à la pression atmosphérique, pour plusieurs fréquences d'excitation.

Lorsque la taille de la bulle est inférieure à sa taille de résonance l'amplitude de l'onde de pression acoustique nécessaire au déclenchement de la cavitation transitoire décroît lorsque la taille de la bulle augmente. Elle est égale, par exemple, à 1,43 bar pour une bulle de 1 μm de rayon. Par contre, dès que la taille de résonance est atteinte, des pressions de plus de 6 fois la pression atmosphérique sont nécessaires pour produire le même effet, et le seuil de résonance augmente avec la taille de la bulle. Ces seuils ne sont pas représentés figure C-3 car ils dépassent largement le domaine des pressions acoustiques considérés.

On notera enfin que l'accroissement de la fréquence de l'onde de pression acoustique augmente le seuil de cavitation transitoire des bulles de taille supérieure à leur taille de résonance et qu'il diminue le rayon de résonance des bulles.

Concrètement pour des rayons R_0 typiques de bulles de gaz dans l'eau (1 à 100 μm) et avec de niveaux de pression acoustique modérés (inférieurs à 2 bar) :

- dans le domaine $R_0 < R_r$, on peut faire diminuer R_{cr} et donc augmenter le nombre de bulles entrant en cavitation transitoire en augmentant l'amplitude de l'onde de pression;
- dans le domaine $R_0 > R_r$, les bulles restent en cavitation stable avec ce niveau de pression acoustique;

- la valeur de R_c diminue avec la fréquence de l'onde acoustique, et on peut donc augmenter le nombre de bulles qui vont entrer en cavitation transitoire en diminuant la fréquence de l'onde.

C.1.2 Mécanismes de déclenchement de la nucléation

Deux explications du déclenchement de la nucléation de cristaux de glace par les ultrasons ont été avancées. Elles sont basées sur le phénomène de cavitation transitoire au sein du liquide qui, en provoquant localement une brusque variation de pression, permet d'atteindre les conditions thermodynamiques nécessaires au changement de phase liquide-solide de l'eau sous-refroidie. En effet, selon les conditions de température et de pression la glace peut présenter plusieurs structures dont les équilibres sont représentés sur le diagramme de phases liquide-solide de l'eau figure C-4. Seule la glace I possède la particularité d'être moins dense que l'eau ce qui se traduit par une pente négative dans le diagramme P-T. A l'instar de la majorité des substances, les autres formes de glace sont plus denses que le liquide avec lequel elle sont à l'équilibre et une augmentation de pression se traduit par une augmentation de leur température de solidification.

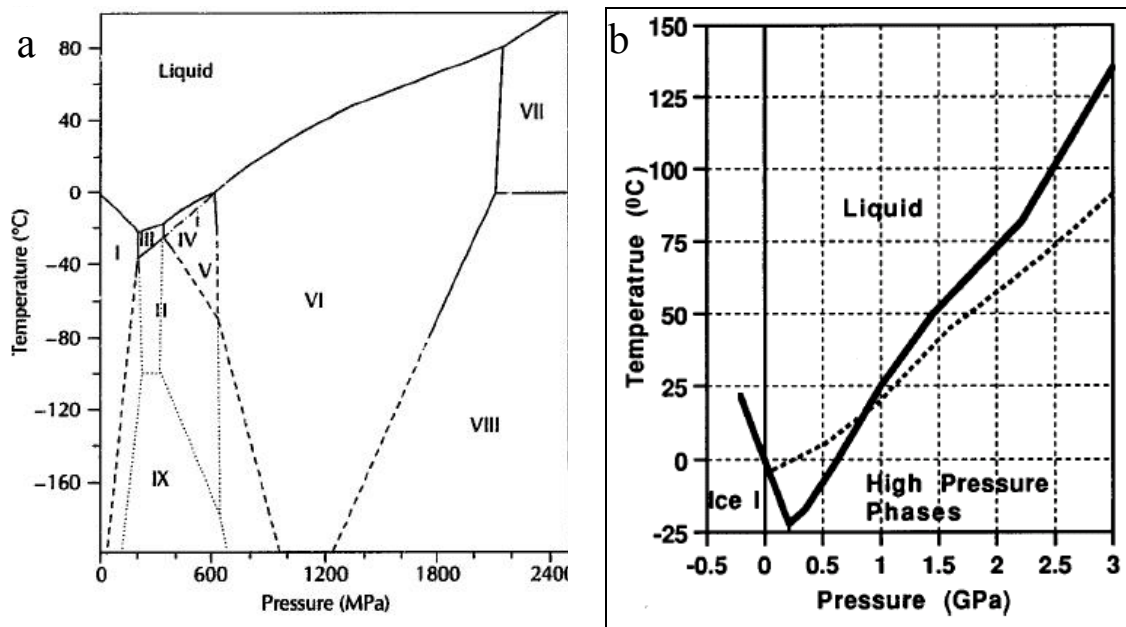


Figure C-4 : Diagramme d'équilibre liquide-solide d'eau
 (a) montrant les différentes phases (d'après Kalichevsky 1995)
 (b) avec pression négatives (d'après Ohsaka 1998)

Selon Hickling la nucléation de glace dite "haute pression" (fig. C4) a lieu dès l'effondrement de la bulle lorsque de très fortes pressions sont atteintes. L'élévation locale de la pression provoque l'élévation locale de la température de solidification et

donc du sous-refroidissement favorisant la nucléation. Cette glace "haute pression" induit ensuite la nucléation de glace "normale" lorsque la pression redevient égale à la pression atmosphérique (Hickling 1965, Hickling 1994).

Selon Hunt et Jackson, la nucléation de glace I ne peut avoir lieu qu'après l'effondrement de la bulle de cavitation grâce à la dépression consécutive et non à la surpression (Hunt 1966, Hunt 1966 b).

Une étude expérimentale menée par Ohsaka sur une bulle unique montre que seul le mécanisme proposé par Hickling permet d'expliquer les résultats obtenus (Ohsaka 1998). L'auteur estime en effet qu'un sous-refroidissement de 25 K est nécessaire pour initier la nucléation avec les conditions expérimentales mises en œuvre. Comme l'indique la figure C-4b cette condition peut être atteinte à l'implosion de la bulle car la pression atteinte peut être estimée à 1 GPa d'après l'équation de Rayleigh-Plesset, mais pas lorsque la pression devient négative car la tension superficielle limite la valeur de la dépression à -140 MPa.

Dolan a réalisé un montage expérimental permettant de déclencher la nucléation de glace dans de l'eau initialement à température ambiante, en la soumettant à une onde de choc isentropique de plusieurs gigapascals (Dolan 2003, Dolan 2004, Dolan 2005). Ces études montrent que la cinétique de nucléation est d'autant plus rapide que l'onde de choc est forte (fig. C-5). Ainsi, si on démontrait que la cavitation peut générer des ondes de choc d'intensités comparables à celles qu'il a utilisé, le mécanisme d'Hickling serait validé.

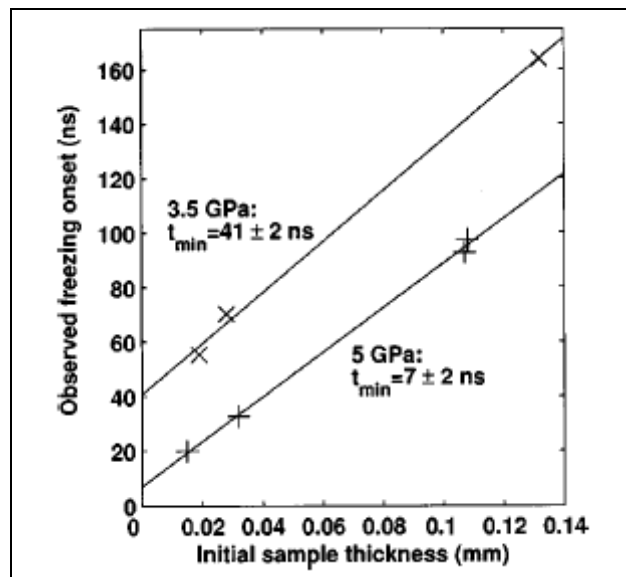


Figure C-5 : Temps d'induction des noyaux de glace pour deux intensités d'onde de choc en fonction de l'épaisseur de l'échantillon (d'après Dolan 2004)

Le mécanisme proposé par Hickling semble donc plus fondé. Pour valider expérimentalement l'une ou l'autre de ces deux approches il faudrait vérifier si la nucléation d'un matériau dont la pente de la courbe d'équilibre dans le diagramme P-T reste négative dans un large domaine de pression (silicone ou germanium) peut être déclenchée au moyen d'ultrasons. Le modèle proposé par Hickling prévoit que non, contrairement à celui de Hunt et Jackson.

Des études menées sur une bulle isolée ont montré que de la glace pouvait être produite par une bulle de cavitation évoluant en mode stable (Chow 2005), ce qui suggère que la nucléation de la glace pourrait également être initiée par un autre mécanisme tel que les microcourants. Le mécanisme de ségrégation a également été proposé par Louisnard (2007) et Grossier (2007). Selon ces auteurs, les forts gradients de pression au voisinage de la bulle causent la migration des espèces selon leur densité, provoquant la concentration et l'agglomération de clusters de glace jusqu'à la formation de nuclei.

Il est à noter la difficulté de validation expérimentale de ces mécanismes car les phénomènes mis en jeu apparaissent à des échelles spatio-temporelles extrêmement petites.

A notre connaissance, le seul modèle calculant une cinétique de sono-nucléation a été proposé par Virone (2006) dans le cas de la cristallisation de cristaux de sulfate d'aluminium dans l'eau avec une onde de pression acoustique de 21 kHz de fréquence et de 3,2 bar d'amplitude. Ce modèle est brièvement exposé dans l'annexe V. En dépit du fait qu'il ne concerne pas la nucléation de glace il permet de comprendre les principales étapes de la modélisation.

Compte tenu de cet aperçu bibliographique, le mécanisme de déclenchement de la nucléation proposé par Hickling et basé sur l'augmentation locale du sous-refroidissement suite au collapse d'une bulle cavitante, a été retenu comme principe de modélisation pour cette étude. Dans la suite de ce chapitre, chaque paragraphe correspond à une étape de la modélisation avec une présentation des équations de la littérature suivie d'applications numériques spécifiques à cette étude. En s'inspirant des travaux de Virone (Virone 2006), les étapes de calcul suivantes ont été adoptées :

- 1) établissement de la dynamique de la paroi de la bulle de cavitation en fonction de sa taille initiale et de la pression acoustique
- 2) calcul de la pression au sein du liquide engendrée par la bulle de cavitation en fonction de sa taille initiale et de la pression acoustique (à partir de 1))
- 3) calcul du taux de nucléation en fonction de la pression au sein du liquide et de la température

- 4) calcul du nombre de nuclei produits par une bulle unique de taille initiale donnée en fonction de la pression acoustique et de la température (en combinant de 2) et 3)) puis par une population de bulles.

C.2 Dynamique de la paroi de la bulle

La première étape de la modélisation concerne la dynamique de la paroi de la bulle, c'est-à-dire l'évolution temporelle de la position et de la vitesse de sa paroi en fonction de son rayon initial et de la pression acoustique imposée.

C.2.1 Théorie d'après la littérature

Sauf précision supplémentaire cette partie est inspirée des ouvrages et articles de référence en matière de cavitation (Gilmore 1952, Knapp 1970, Neppiras 1980, Brennen 1995).

C.2.1.1 Equation de Rayleigh-Plesset

Le liquide sera dans un premier temps considéré comme étant incompressible ($\rho = \rho_0$) et non visqueux. On considère une bulle sphérique, isolée dans un domaine liquide infini dans lequel règne une pression uniforme p_∞ . Par symétrie sphérique, toutes les grandeurs physiques ne sont fonction que de la coordonnée radiale r , dont l'origine se situe au centre de la bulle. La pression acoustique qui se superpose à la pression ambiante est supposée être appliquée loin de la bulle. Le problème à résoudre est donc un problème hydrodynamique avec deux phases séparées par une frontière mobile. Ce problème est plus ou moins complexe selon la nature de l'interaction de ces deux phases. Ces dernières sont en effet liées mécaniquement mais des transferts de matière et de chaleur à travers la paroi de la bulle peuvent également être pris en considération.

Il faut donc de manière générale résoudre les équations de conservation de masse, de quantité de mouvement et d'énergie, mais on peut en première approximation négliger les transferts à travers l'interface et ne considérer que les équations de Navier-Stokes coté liquide :

- équation de conservation de masse :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial r}(\rho u) + \frac{2\rho u}{r} = 0 \quad (7)$$

- équation de quantité de mouvement :

$$\frac{\partial u}{\partial t} + u \frac{\partial u}{\partial r} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial r} = 0 \quad (8)$$

avec comme conditions aux limites :

- A la paroi ($r = R$) :

$$P(R) = P_G(R) - 2 \frac{\sigma}{R} - \frac{4\mu}{3} \frac{\dot{R}}{R} \quad (9)$$

- A $r = \infty$:

$$p = p_\infty(t) = P_0 - P_A \sin \omega t \quad (10)$$

La condition aux limites (9) est obtenue en considérant l'équilibre des forces s'exerçant sur la paroi de la bulle :

P_G est la pression exercée par le gaz sur la paroi de la bulle,

$4\mu \dot{R}/R$ représente la force de frottement visqueux,

$2\sigma/R$ représente la force exercée par la tension superficielle.

L'intégration des équations de continuité (7) et de conservation de quantité de mouvement (8) de $r = R$ à ∞ et en utilisant la condition aux limites (9) conduit à la relation suivante :

$$R\ddot{R} + \frac{3}{2}\dot{R}^2 = \frac{1}{\rho_0} [P(R) - p_\infty(t)] \quad (11)$$

où $p(R)$ est la pression du liquide à la paroi de la bulle qui est évaluée avec la condition aux limites (9).

Pour une cavité remplie de gaz la pression au sein de la bulle p_G est évaluée en considérant que cette dernière, initialement d'un rayon R_0 et remplie de gaz à une pression $P_0 + 2\sigma/R_0$, évolue de manière polytropique et obéit à l'équation d'état de Van der Waals :

$$p_G(R) = \left(P_0 + \frac{2\sigma}{R_0} \right) \left(\frac{R_0^3 - \bar{R}^3}{R^3 - \bar{R}^3} \right)^k \quad (12)$$

Où : k est le coefficient polytropique

\bar{R} est le rayon du noyau dur de Van der Waals ($\bar{R} = R_0/8,5$ pour l'air).

Finalement, avec une pression liquide imposée de la forme $p_\infty(t) = P_0 - P_A \sin \omega t$ on aboutit à l'équation de Rayleigh-Plesset :

$$R\ddot{R} + \frac{3}{2}\dot{R}^2 = \frac{1}{\rho_0} \left[\left(P_0 + \frac{2\sigma}{R_0} \right) \left(\frac{R_0}{R} \right)^{3k} - \frac{2\sigma}{R} - \frac{4\mu\dot{R}}{R} - (P_0 - P_A \sin \omega t) \right] \quad (13)$$

Cette équation décrit convenablement le mouvement de la bulle pendant un nombre limité de cycles en cavitation stable et également en mode transitoire à condition que la vitesse de la paroi de la bulle n'excède pas 1/5 de la vitesse du son.

C.2.1.2 Equations de Rayleigh-Plesset généralisées

C.2.1.2.a Approximation acoustique

Pour décrire convenablement la dynamique de la bulle dans le cas d'un collapse il est nécessaire de prendre en compte la compressibilité du liquide, problème que n'a pas traité Rayleigh. Quelques années plus tard, en étudiant des explosions sous marines, Herring et Trilling ont introduit une correction du premier ordre pour la compressibilité du liquide, en considérant une relation linéaire entre la masse volumique et la pression au sein du liquide et en faisant l'hypothèse que les vitesses dans le liquide sont toujours négligeables par rapport à celle du son. Ils considèrent également que le potentiel de vitesse ϕ définit par :

$$u = -\frac{\partial \phi}{\partial r} \quad (14)$$

satisfait à l'équation acoustique d'ondes sphériques divergentes qui s'écrit:

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + c \frac{\partial}{\partial r} \right) r\phi = 0 \quad (15)$$

Cette équation exprime le fait que la quantité $r\phi$ se propage dans le liquide à la vitesse du son c . En utilisant l'équation (14), l'intégration de l'équation (8) donne :

$$-\frac{\partial \phi}{\partial t} + \frac{u^2}{2} + \int_{p_\infty}^{p(r)} \frac{dp}{\rho} = 0 \quad (16)$$

En combinant cette équation et l'équation (15) il vient :

$$ru \frac{\partial u}{\partial t} + \frac{r}{\rho} \frac{\partial p}{\partial t} + \frac{cu^2}{2} + c \int_{p_\infty}^{p(r)} \frac{dp}{\rho} + cru \frac{\partial u}{\partial r} + \frac{cr}{\rho} \frac{\partial p}{\partial r} = 0 \quad (17)$$

La pression et la vitesse à la paroi de la bulle vont satisfaire les équations :

$$\frac{\partial P}{\partial t} = \frac{\partial p}{\partial t} + U \frac{\partial p}{\partial r} \quad (18)$$

$$\frac{\partial U}{\partial t} = \frac{\partial u}{\partial t} + U \frac{\partial u}{\partial r} \quad (19)$$

dans lesquelles les lettres majuscules désignent des grandeurs prises à la paroi.

L'équation de conservation de masse (7) peut être écrite de manière à faire apparaître la célérité, notée c , ($c^2 = \frac{dp}{d\rho}$) :

$$\frac{1}{\rho c^2} \frac{\partial p}{\partial t} + \frac{u}{\rho c^2} \frac{\partial p}{\partial r} + \frac{\partial u}{\partial r} + \frac{2u}{r} = 0 \quad (20)$$

En résolvant simultanément les équations (8), (18), (19) et (20) pour les quatre dérivées partielles de p et u à la paroi et en introduisant ces termes dans l'équation (17) on obtient l'équation du mouvement de la paroi sous la forme:

$$R \frac{dU}{dt} \left(1 - \frac{2U}{c}\right) + \frac{3}{2} U^2 \left(1 - \frac{4U}{3c}\right) = \frac{R}{\rho U} \frac{dP}{dt} \left(\frac{U}{c} - \frac{U^2}{c^2} + \frac{U^3}{c^3}\right) + \int_{p_\infty}^P \frac{dp}{\rho} \quad (21)$$

En négligeant les termes d'ordre les plus faibles, l'équation précédente se simplifie en :

$$R \ddot{R} \left(1 - \frac{2\dot{R}}{c}\right) + \frac{3}{2} \dot{R}^2 \left(1 - \frac{4\dot{R}}{3c}\right) = \frac{R}{\rho c} \frac{dP}{dt} + \frac{P - p_\infty}{\rho} \quad (22)$$

On notera que cette équation se réduit à l'équation de Rayleigh lorsque $\frac{\dot{R}}{c}$ tend vers zéro.

C.2.1.2.b Hypothèse de Kirkwood-Bethe

Au lieu d'utiliser l'approximation acoustique, qui revient à considérer que les perturbations de pression se propagent à la vitesse du son, Gilmore (1952) utilise l'hypothèse de Kirkwood-Bethe. Selon cette hypothèse, ces perturbations se propagent à une vitesse $u + c$ égale à la somme de la vitesse du son et de celle du liquide à l'endroit considéré et la quantité $z = r(u^2/2 + h)$ est constante sur une trajectoire appelée courbe caractéristique. Moins contraignante que l'approximation acoustique, l'hypothèse de Kirkwood-Bethe étend la validité des équations obtenues aux régimes d'écoulements supersoniques.

L'équation acoustique de l'onde sphérique divergente s'écrit alors :

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + (c+u) \frac{\partial}{\partial r} \right) \left(r \left(h + \frac{u^2}{2} \right) \right) = 0 \quad (23)$$

avec

$$h = h(p) = \int_{p_\infty}^{p(r)} \frac{dp}{\rho} \quad (24)$$

enthalpie du liquide à une distance r de l'origine

L'équation (23) peut être exprimée sous forme lagrangienne à l'aide de la dérivée particulaire définie par :

$$\frac{D}{Dt} = \frac{\partial}{\partial t} + u \frac{\partial}{\partial r} \quad (25)$$

On obtient alors la relation:

$$r \frac{Dh}{Dt} + ru \frac{Du}{Dt} + (c+u) \left(h + \frac{u^2}{2} \right) + rc \frac{\partial h}{\partial r} + rcu \frac{\partial u}{\partial r} = 0 \quad (26)$$

Les équations de conservation de masse (7) et de quantité de mouvement (8) restent toujours valables et en utilisant la définition de la dérivée particulaire (25) et les définitions de h ($dh = dp/\rho$) et de c ($c^2 = dp/d\rho$), ces équations peuvent se mettre sous la forme :

$$\frac{Du}{Dt} = - \frac{\partial h}{\partial r} \quad (27)$$

$$\frac{1}{c^2} \frac{Dh}{Dt} = \frac{\partial u}{\partial r} - \frac{2u}{r} \quad (28)$$

Les deux équations précédentes permettent d'éliminer les dérivées par rapport à r dans l'équation (26) :

$$r \frac{Dh}{Dt} \left(1 - \frac{u}{c} \right) + chr \left(1 + \frac{u}{c} \right) - rc \frac{Du}{Dt} \left(1 - \frac{u}{c} \right) - \frac{3}{2} cu^2 \left(1 - \frac{u}{3c} \right) = 0 \quad (29)$$

Pour déterminer la dynamique de la paroi de la bulle, Gilmore évalue cette équation à la paroi :

$$R\ddot{R} \left(1 - \frac{\dot{R}}{C} \right) + \frac{3}{2} \dot{R}^2 \left(1 - \frac{\dot{R}}{3C} \right) = H \left(1 + \frac{\dot{R}}{C} \right) + \frac{R}{C} \frac{dH}{dt} \left(1 - \frac{\dot{R}}{C} \right) \quad (30)$$

Pour résoudre l'équation (30) il est nécessaire de connaître H et C en fonction de t ou R et de disposer d'une équation d'état reliant H et C à P . L'équation empirique de

Tait permet d'exprimer la relation entre la pression et la masse volumique d'un fluide subissant une compression isentropique (Ridah 1986):

$$\frac{p + \beta}{P_0 + \beta} = \left(\frac{\rho}{\rho_0} \right)^m \quad (31)$$

où $\beta = \rho_0 c_0 / m$ et m représente une constante propre à la nature du liquide. Pour de l'eau à température ambiante $m = 7$ et $\beta = 3214$ bar.

L'enthalpie du liquide peut alors être exprimée en fonction de p :

$$h = \int_{p_\infty}^{p(r)} \frac{dp}{\rho} = \frac{m}{m-1} \frac{P_0 + \beta}{P_0} \left[\left(\frac{p + \beta}{P_0 + \beta} \right)^{\frac{m-1}{m}} - 1 \right] \quad (32)$$

Soit à la paroi de la bulle :

$$H = \frac{m}{m-1} \frac{P_0 + \beta}{P_0} \left[\left(\frac{P + \beta}{P_0 + \beta} \right)^{\frac{m-1}{m}} - 1 \right] \quad (33)$$

En utilisant sa définition on détermine également l'expression de la célérité en fonction de la pression :

$$c = \left(\frac{dp}{d\rho} \right)^{\frac{1}{2}} = \left[\frac{m(P_0 + \beta)}{P_0} \right]^{\frac{1}{2}} \left(\frac{p + \beta}{P_0 + \beta} \right)^{\frac{m-1}{2m}} \quad (34)$$

soit

$$c = c_0 \left(\frac{p + \beta}{P_0 + \beta} \right)^{\frac{m-1}{2m}} \quad (35)$$

et à la paroi de la bulle :

$$C = c_0 \left(\frac{P + \beta}{P_0 + \beta} \right)^{\frac{m-1}{2m}} \quad (36)$$

La relation entre la pression à la paroi de la bulle et le rayon est donnée par l'équation (9). La dynamique de la paroi de la bulle peut alors être calculée en résolvant l'équation (30) développée avec les équations (33),(36) et (9). La résolution numérique de cette équation différentielle ordinaire est alors beaucoup plus aisée que celle du système d'équations aux dérivées partielles initial.

C.2.1.2.c Approche de Prosperetti

Prosperetti en utilisant la méthode mathématique des perturbations, Prosperetti avance l'équation suivante (Prosperetti 1986) :

$$R\ddot{R}\left(1-\frac{\dot{R}}{C}\right)+\frac{3}{2}\dot{R}^2\left(1-\frac{\dot{R}}{3C}\right)=\left(1+\frac{\dot{R}}{C}+\frac{R}{C}\frac{d}{dt}\right)\left(H-\frac{1}{\rho_L}p_\infty\left(t+\frac{R}{C}\right)\right) \quad (37)$$

Cet auteur a montré que cette formulation conduisait à des résultats plus précis que celle de Gilmore (équation (29)). De nombreuses variantes de cette équation (dite du 1^{er} ordre) sont présentes dans la littérature et l'auteur a également étendu sa méthode au second ordre (Lezzi 1987). Il note de manière générale que les formulations utilisant l'enthalpie sont plus précises que celles exprimées en pression.

C.2.2 Résultats de cette étude

L'équation (37) a été utilisée pour déterminer la dynamique de la bulle. Les constantes physiques sont données dans le tableau C-1 ci-dessous. Sa résolution est effectuée avec la fonction **ode45** du logiciel MATLAB[®]. Cette fonction permet la résolution de systèmes d'équations différentielles ordinaires (EDO) du premier ordre de la forme : $y' = f(t, y)$, ce qui implique de transformer l'équation (37) (du second ordre) en système de deux équations du premier ordre en posant :

$$y = \begin{bmatrix} R \\ \dot{R} \end{bmatrix}, \text{ avec comme condition initiale : } y(0) = \begin{bmatrix} R_0 \\ 0 \end{bmatrix}.$$

La résolution est effectuée en deux étapes afin de resserrer le maillage temporel au niveau de l'instant du collapse. La première résolution s'effectue sur une durée égale à 1,2 fois la période acoustique et sur un nombre de points de 10^6 , la seconde s'effectue sur un intervalle de temps s'étendant de 2 ns avant à 2 ns après le collapse, et sur 10^5 points.

Symbole	Valeur
ρ_0	1000 kg/m ³
P_0	1,013.10 ⁵ Pa
μ	10 ⁻³ Pa.s
k	1 ou 1,4
m	7
β	3,039.10 ⁸ Pa

Tableau C-1 : Valeurs des constantes et grandeurs physiques utilisées dans le modèle de calcul de la dynamique de la paroi de la bulle

C.2.2.1 Evolution du rayon de la bulle

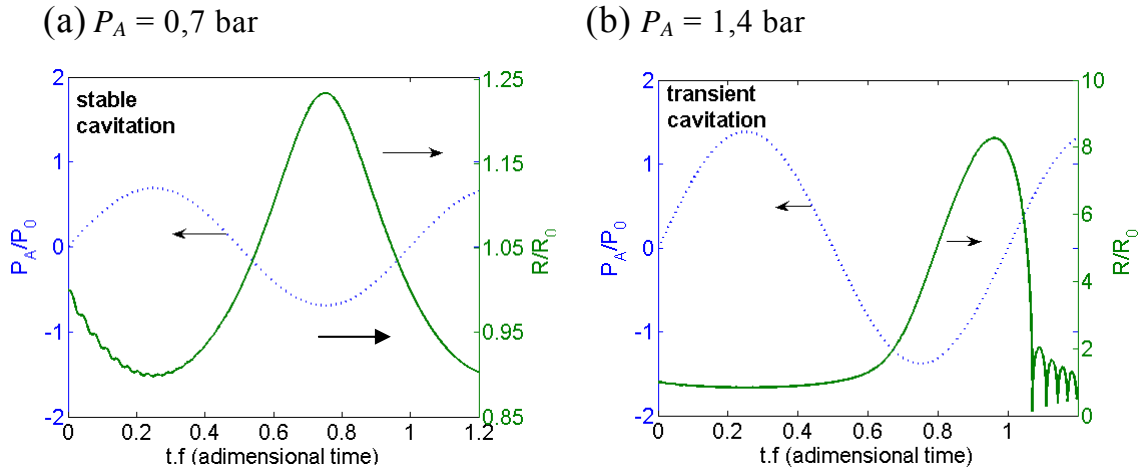


Figure C-6 : Rayon de la bulle en fonction du temps, en cavitation stable (a) et transitoire (b) ($R_0 = 2 \mu\text{m}$, $f = 25$ kHz).

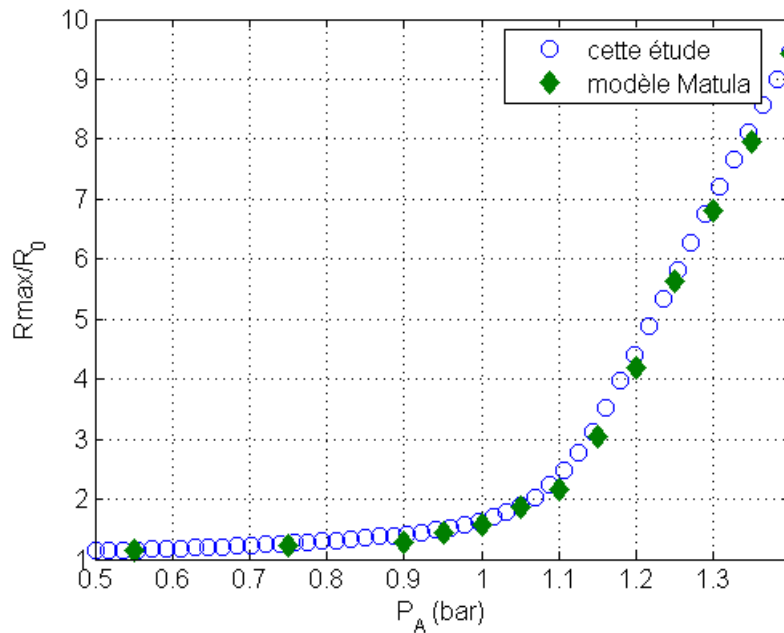


Figure C-7 : Taille maximale de la bulle en fonction de la pression acoustique ($R_0 = 5 \mu\text{m}$, $f = 25$ kHz)

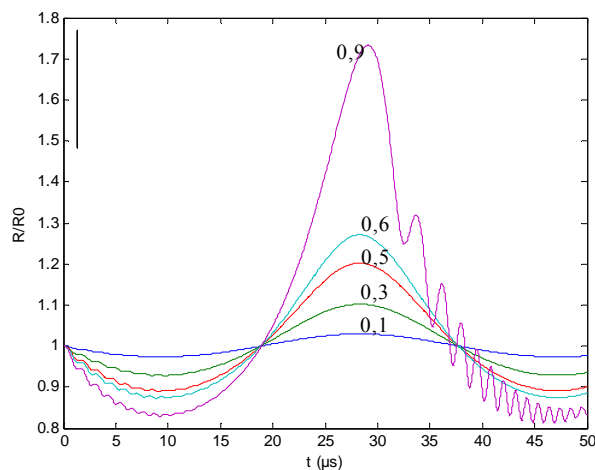
En cavitation stable, l'oscillation de la bulle est en opposition de phase avec l'onde de pression acoustique, et oscille avec une amplitude relativement faible autour de son rayon initial. En cavitation transitoire, la bulle s'effondre après un premier cycle de retrait et d'expansion. La dynamique d'une bulle en cavitation transitoire peut être décomposée ainsi :

- 1) la pression acoustique diminue, le rayon de la bulle augmente car la pression du gaz à l'intérieur est supérieure à celle imposée par le fluide;
- 2) après avoir atteint sa valeur minimale, la pression acoustique augmente mais la bulle continue à croître quelques instants du fait de son inertie;
- 3) au delà d'un certain seuil de pression acoustique, l'évolution inertielle de la bulle ne peut plus contrecarrer cette pression. La différence de pression entre l'intérieur et l'extérieur de la bulle est alors très importante et cause l'effondrement de la bulle;
- 4) la bulle rebondit ensuite sur elle-même avec une fréquence plus importante que celle de l'onde acoustique, autour d'une valeur proche de son rayon initial. Elle ne peut effectivement plus croître davantage puisque la pression acoustique continue d'augmenter;
- 5) la bulle oscille de moins en moins, retrouve son rayon ambiant, puis le cycle se répète.

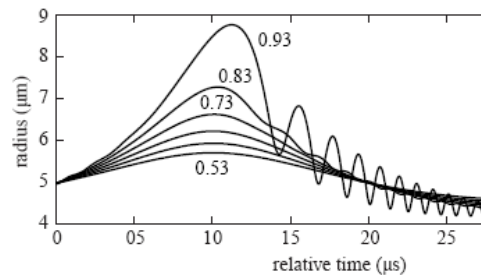
Le rayon maximum calculé atteint par la bulle est sensiblement identique à celui calculé par Matula (1999). La transition entre cavitation stable et transitoire s'opère à une pression d'environ 1,05 bar, qui correspond effectivement à la pression calculée avec le critère de Blake pour une bulle de 5 μm de rayon initial. On retrouve également le fait que la cavitation transitoire apparaît lorsque la taille maximale de la bulle atteint environ deux fois sa taille initiale.

Cavitation stable

Cette étude



Matula 1999



Cavitation transitoire

Cette étude

Matula 1999

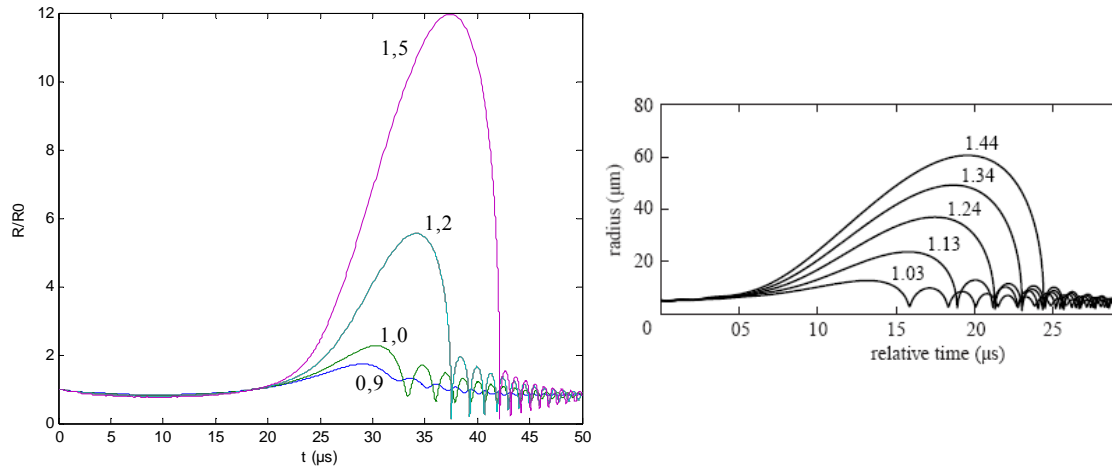


Figure C-8 : Evolution du rayon d'une bulle de cavitation pour plusieurs valeurs de pressions acoustiques (en bar) – Comparaison qualitative entre nos calculs et ceux de la littérature.

Nos simulations et celles présentées dans la littérature (Matula 1999) concordent sur l'évolution qualitative du rayon de la bulle (fig. C-8). En cavitation stable, on constate une augmentation de l'amplitude d'oscillation de la bulle lorsque l'amplitude de la pression acoustique augmente. De faibles oscillations de fréquence plus élevée apparaissent lors de la phase de décroissance lorsque la pression devient proche de la pression critique. En cavitation transitoire, la taille maximale atteinte par la bulle augmente avec la pression acoustique. L'effondrement a lieu de plus en plus tardivement au fur et à mesure que la pression acoustique est augmentée. La bulle rebondit avec une fréquence beaucoup plus importante que celle de l'onde acoustique, et avec une amplitude qui s'amortit dans le temps.

C.2.2.2 Vitesse et pression à la paroi lors du collapse

Le collapse de la bulle de cavitation s'accompagne d'une forte augmentation de vitesse et de pression à la paroi, les rebonds produisant le même effet mais avec une intensité moindre. Le rayon de la bulle diminue, la vitesse (négative dans le repère considéré) augmente en valeur absolue puis atteint sa valeur limite, environ 800 m/s sur l'exemple représenté figure C-9 (l'origine des temps étant pris à cet instant). Ensuite la paroi de la bulle ralentit, jusqu'à atteindre une vitesse nulle lorsque la bulle atteint sa taille minimale (égale à 0,14 fois la taille initiale après 370 ps). La bulle entame alors une nouvelle phase de croissance, la vitesse augmente mais reste inférieure en valeur absolue à la vitesse atteinte pendant la phase de décroissance (250 m/s).

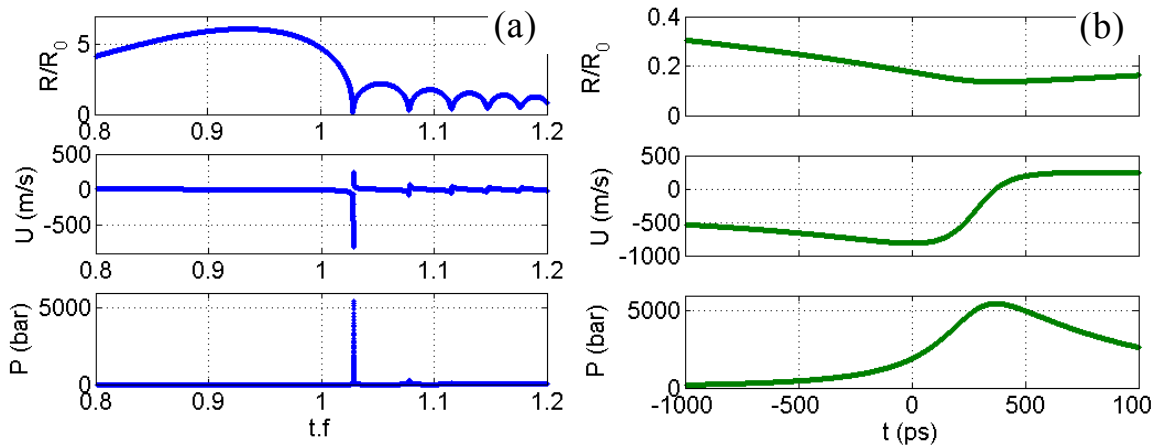


Figure C-9 : (a) Rayon de la bulle, vitesse et pression à la paroi en fonction du temps ; (b) Zoom sur le collapse. ($P_A = 1,3$ bar, $R_0 = 5,2 \mu\text{m}$, $f = 29$ kHz)

Il est intéressant de constater que la pression à la paroi de la bulle est maximale lorsque la bulle atteint son rayon minimal, ce que l'on peut déduire de l'équation (9) reliant la pression à la paroi, la vitesse et le rayon de la bulle :

$$P = (P_0 + 2\sigma/R_0)(R_0/R)^{3k} - 4\mu\dot{R}/R - 2\sigma/R$$

en admettant que le second et le troisième terme (représentant respectivement les forces de viscosité et de tension superficielle) sont négligeables devant le premier. On peut également considérer qu'il y a conversion d'énergie cinétique en énergie de pression au niveau de la paroi.

auteur	R_0 (μm)	P_A (bar)	f (kHz)	k (-)	Gaz	Grandeur	Valeur auteur	Cette étude
Prosperetti 1999	4	1,4	26,5	1	argon	Vitesse max paroi (m/s)	1820	2860
Kwak 1997	4,5	1,3	26,5	1	air	Accélération max paroi (m^2/s)	$1,8 \cdot 10^{12}$	$1,1 \cdot 10^{13}$
Yasui 1996	5	1,35	20,6	1,4	argon	Pression max bulle (GPa)	10	0,97
						Vitesse max paroi (m/s)	1900	1830

Tableau C-2 : Comparaison de nos calculs de dynamique de la bulle avec la littérature

Les résultats de nos calculs sont parfois assez éloignés de ceux issus de la littérature (tab. C-2), ce qui peut provenir de la prise en compte des transferts de chaleur en sonoluminescence, mais l'ordre de grandeur reste le même. De plus, notre modèle surestime parfois certaines grandeurs et les sous-estime dans d'autres cas, il n'y a donc pas de dérive systématique. La plupart des études récentes utilisent la cavitation acoustique pour étudier la sonoluminescence (Prosperetti 1999, Yasui

1997, Kwak 1996). Ce phénomène a lieu au sein de la bulle, et c'est donc l'intérieur de la bulle qui intéresse ces études et non l'extérieur de la bulle comme dans notre cas. De plus ce phénomène est intimement lié à la forte élévation de la température du gaz contenu dans la bulle, donc les auteurs prennent en compte les transferts thermiques à la paroi pour calculer convenablement cette grandeur. On notera aussi la particularité du modèle de Kwak (1997) qui prend en compte l'évaporation et la condensation de l'eau à la paroi de la bulle.

C.2.2.3 Influence des propriétés du liquide et des paramètres opératoires

C.2.2.3.a Compressibilité du liquide

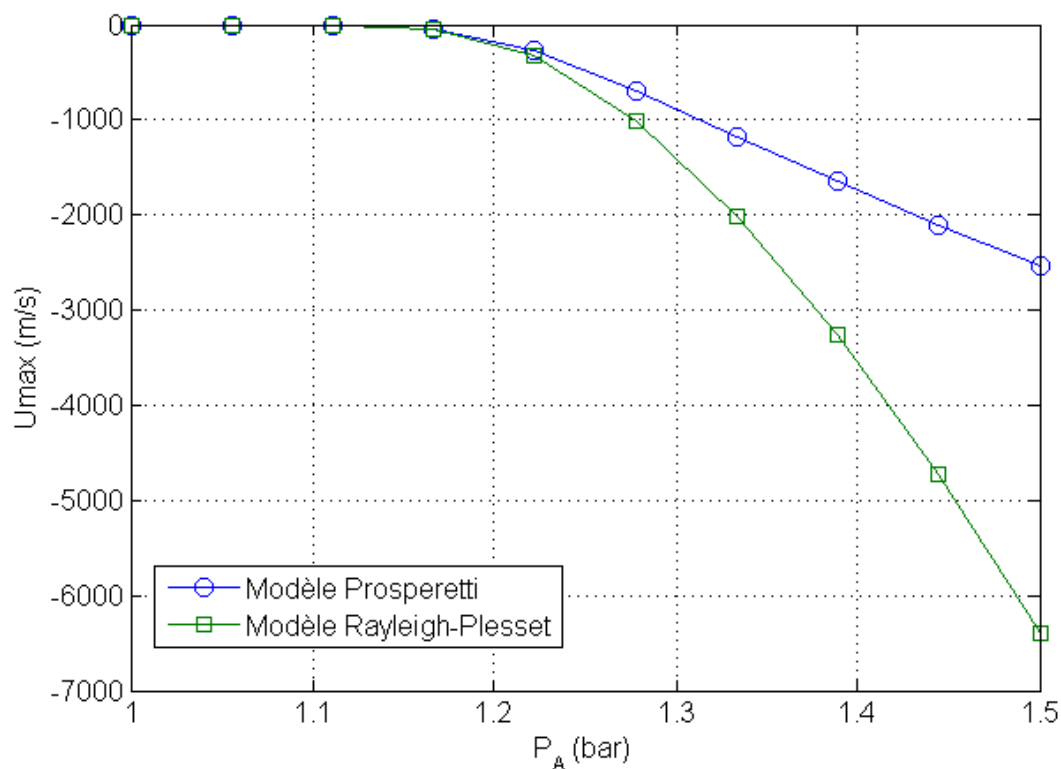


Figure C-10 : Vitesse maximale atteinte par la paroi calculée en prenant en compte ou non la compressibilité du liquide ($f = 29$ kHz ; $R_0 = 4$ μ m)

La prise en compte de la compressibilité du liquide n'est pas nécessaire dans le cas de la cavitation stable. Dans l'exemple traité figure C-10, lorsque l'amplitude de la pression acoustique est inférieure à 1,15 bar la différence entre le modèle compressible (Prosperetti) et le modèle incompressible (Rayleigh-Plesset) est inférieure à 5 %. Au delà de cette limite, la vitesse de la paroi de la bulle augmente rapidement lorsque l'amplitude de pression acoustique augmente, et l'écoulement devient alors supersonique (dès 1,3 bar dans le cas étudié) et son traitement nécessite

la prise en compte de la compressibilité du fluide. L'erreur commise en la négligeant est d'autant plus importante que la vitesse de l'écoulement est importante et conduit à surestimer la vitesse de la paroi de la bulle de 150 % pour une pression acoustique de 1,5 bar. Prosperetti (1986) a également comparé plusieurs modèles et a constaté une différence de l'ordre de 100 % entre un modèle incompressible et des modèles compressibles.

C.2.2.3.b Coefficient polytropique (k)

Le coefficient polytropique caractérise le comportement du gaz lors de sa compression et de sa détente, et peut prendre n'importe quelle valeur intermédiaire entre les deux comportements limites suivants :

- Evolution isotherme : $k = 1$
- Evolution adiabatique : $k = \frac{C_p}{C_v}$ (= 1.4 pour l'air)

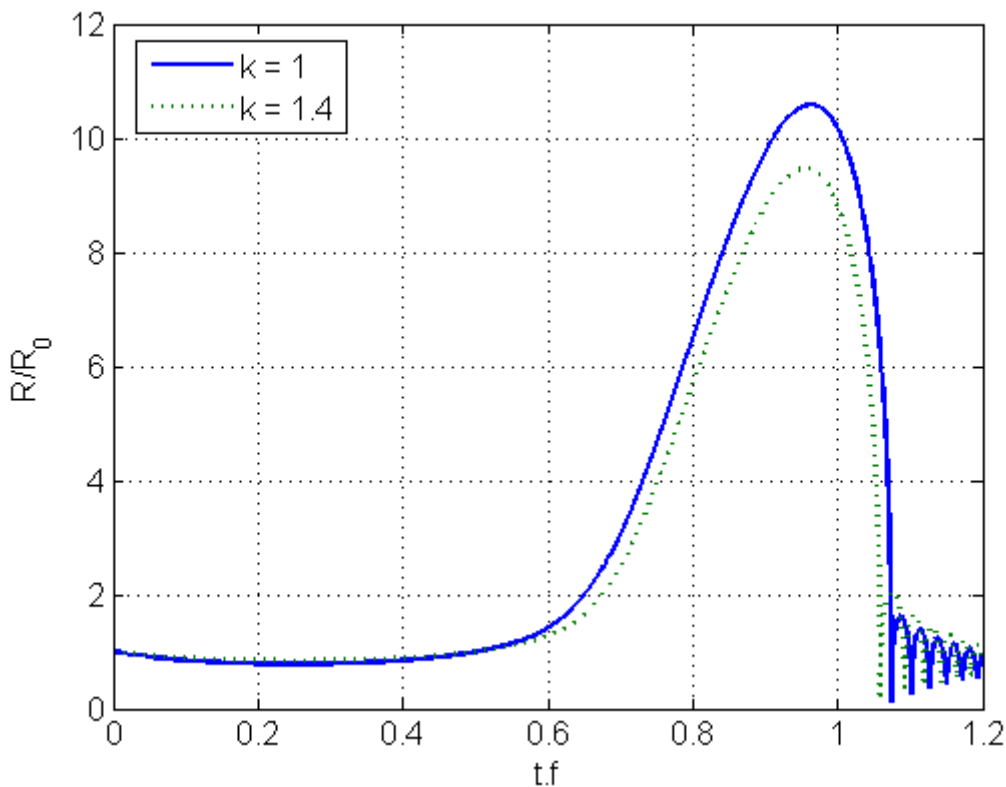


Figure C-11 : Evolution du rayon d'une bulle de 4 μm de rayon ambiant soumise à une onde de pression acoustique de fréquence 29 kHz et d'amplitude 1,4 bar pour deux coefficient polytropiques différents

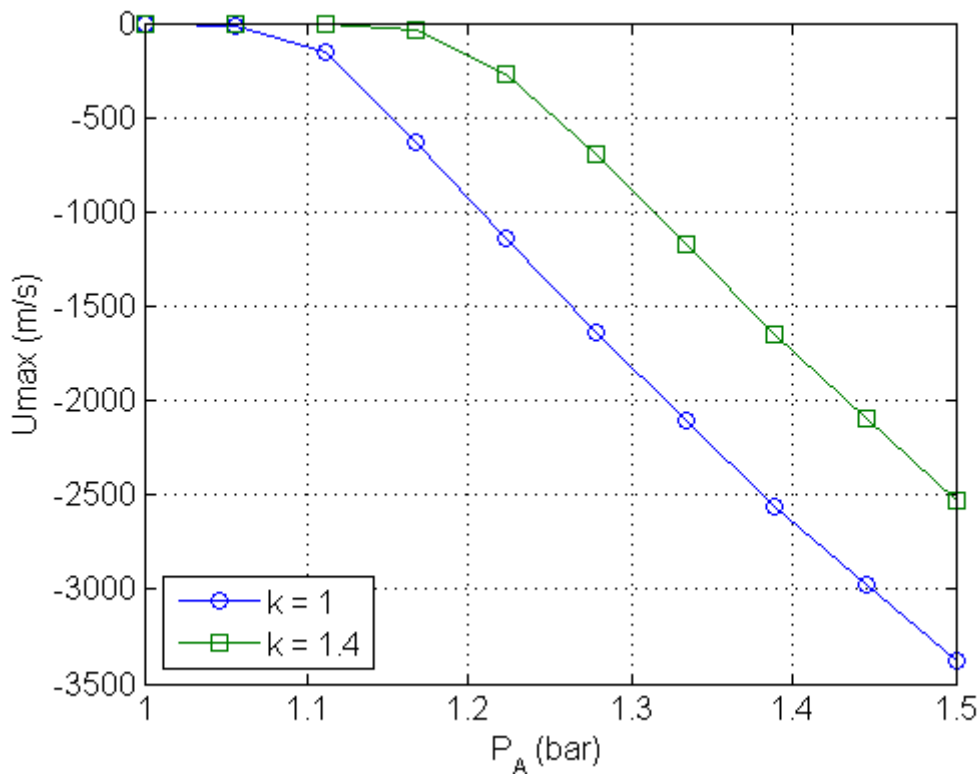


Figure C-12 : Vitesse maximale de la paroi en fonction de la pression acoustique pour deux coefficients polytropiques

L'influence de coefficient polytropique sur l'évolution temporelle du rayon de la bulle est peu visible. Dans le cas présenté figure C-11 on remarque essentiellement que le rayon maximal atteint par la bulle est plus important dans le cas isotherme que dans le cas adiabatique. Le comportement du gaz a cependant une influence relativement importante sur l'intensité du collapse, par exemple sur la vitesse maximale atteinte par la paroi, comme le montre la figure C-12. L'écart entre les deux modèles est maximal pour les pressions acoustiques au delà desquelles la cavitation transitoire apparait.

Comme notre intérêt porte essentiellement sur le collapse, phénomène extrêmement rapide, la valeur du coefficient polytropique a été fixée à 1,4, ce qui revient à dire les transferts de chaleur sont beaucoup lents que la dynamique de la bulle. Cependant, avant le collapse a lieu la phase de croissance pendant laquelle la vitesse de la paroi de la bulle est beaucoup plus faible et le comportement du gaz certainement plus proche de l'isotherme, et cette phase a une influence sur la violence du collapse car elle détermine la taille maximale atteinte par la bulle. En considérant une évolution adiabatique nous sous-estimons probablement la taille maximale de la bulle et donc la vitesse maximale lors du collapse. Une amélioration de notre modèle consisterait à traiter la dynamique de la bulle en deux phases : une première phase lente qui serait considérée comme isotherme et une seconde phase rapide qui serait considérée adiabatique. Un critère comparant les temps caractéristiques des transferts

de chaleur et du mouvement de la paroi de la bulle, serait approprié pour délimiter ces deux phases. Ainsi, Brennen (1995) propose l'utilisation du nombre de Peclet ainsi défini :

$$Pe = \frac{\dot{R}R}{a} \quad (38)$$

a étant la diffusivité thermique du gaz.

Cependant l'auteur ne donne aucune valeur du nombre de Peclet limite permettant de distinguer ces deux régimes.

C.2.2.3.c Paramètres opératoires (amplitude et fréquence de l'onde acoustique) et rayon de la bulle

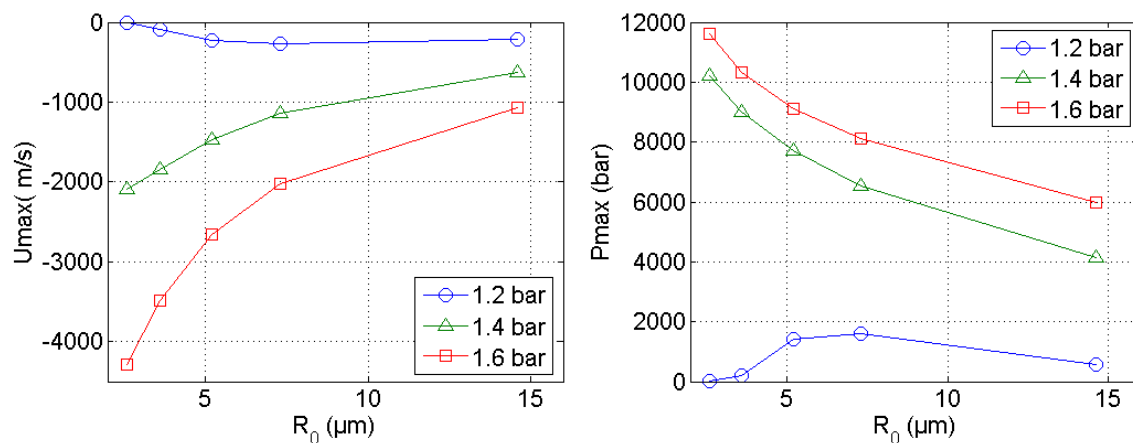


Figure C-13 : Vitesse et pression maximales à la paroi de la bulle en fonction de son rayon initial pour plusieurs amplitudes de pression acoustiques ($f = 29$ kHz)

Pour des pressions acoustiques de 1,4 et 1,6 bar la vitesse (en valeur absolue) et la pression maximale à la paroi de la bulle sont d'autant plus importantes que le rayon initial R_0 de la bulle est faible (fig. C-13). Ceci n'est pas vérifié pour une valeur de pression acoustique de 1,2 bar car les bulles les plus petites ont un seuil de Blake (transition entre cavitation stable et transitoire) trop proche de cette pression acoustique. Globalement, plus la pression à la paroi est importante, plus la vitesse de la paroi de la bulle est élevée. Pour une bulle de rayon donné on constate que la vitesse est quasiment proportionnelle à la pression acoustique ce qui n'est pas le cas pour la pression à la paroi. La forte non-linéarité de l'équation régissant la dynamique des bulles rend difficile toute interprétation de ces tendances.

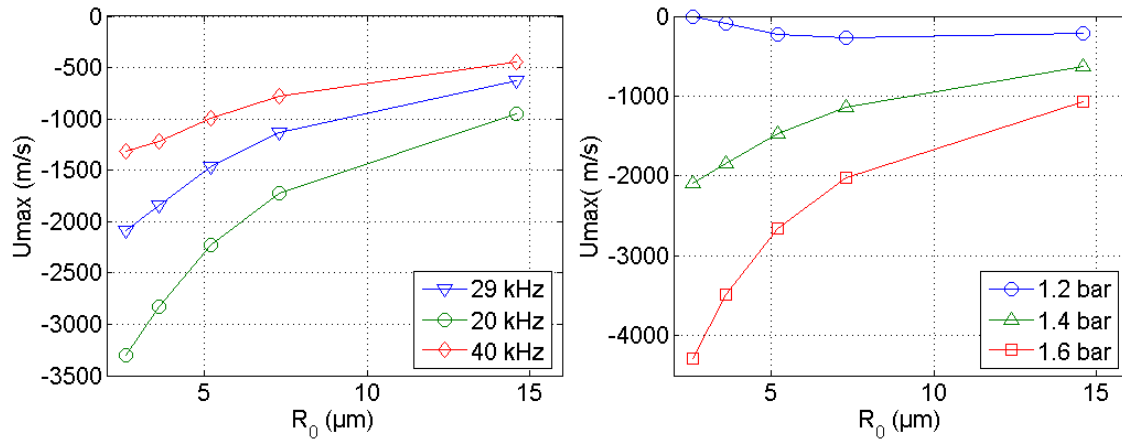


Figure C-14 : Vitesse et pression maximales à la paroi de la bulle en fonction de son rayon initial pour plusieurs fréquences ($P_A = 1,4$ bar)

La fréquence a été considérée comme étant un paramètre secondaire car il est plus difficile de la faire varier expérimentalement, les transducteurs fonctionnant par construction (nature de l'élément piézoélectrique et géométrie) à une fréquence déterminée. Globalement, plus la fréquence est importante plus l'énergie du signal acoustique est faible, ce qui se traduit par un collapse moins violent, que ce soit en terme de pression maximale ou de vitesse maximale atteintes à la paroi (fig. C-14). On remarque cependant que la violence du collapse est moins sensible à la fréquence du signal acoustique qu'à son amplitude. De plus, étant donné que pour nos simulations les plus grosses bulles ont une taille inférieure à leur taille de résonance, la fréquence n'a pas d'influence sur la transition entre cavitation stable et transitoire si elle reste de l'ordre de la dizaine de kilohertz. L'utilisation de fréquences beaucoup plus élevées pourrait permettre d'empêcher la cavitation d'une partie des bulles.

C.3 Champ de pression dans le liquide

La position et la vitesse de la paroi de la bulle en fonction du temps servent de condition aux limites dans le calcul du champ de pression dans le liquide présenté dans ce paragraphe. Le profil de pression dans le liquide au voisinage de la bulle sera déterminé en fonction de la taille initiale de la bulle et de l'amplitude de la pression acoustique imposée.

C.3.1 Théorie d'après la littérature

L'hypothèse de Kirkwood-Bethe peut également être utilisée pour déterminer les champs de pression et de vitesse dans le liquide (Knapp 1970). En utilisant les équations de conservation de quantité de mouvement (27) et de masse (28) afin

d'estimer les dérivées particulières de l'équation (29) on trouve que le champ de vitesse est la solution de l'équation différentielle ordinaire suivante:

$$\frac{du}{dt} = \frac{1}{r(c-u)} \left(\frac{c+u}{r} Z - 2c^2u \right) \quad (39)$$

Le champ de pression est alors donné par :

$$\frac{dp}{dt} = \frac{1}{r(c-u)} \left(n(p+B)^{\frac{1}{n}} \right) \left(4c^2u^2 - \frac{(c+u)^2}{r} Z \right) \quad (40)$$

avec :

$$Z = R(U^2/2 + H) \quad (41)$$

La résolution de ces équations nécessite une relation entre la position et le temps. Ces deux paramètres sont liés sur une courbe caractéristique dont la définition est :

$$\frac{dr}{dt} = u + c \quad (42)$$

Les équations (39) et (40) seront résolues pour une courbe caractéristique donnée en connaissant la dynamique de la paroi de la bulle qui permet de calculer la valeur de Z et les conditions aux limites. La résolution de ces équations sur un ensemble de courbes caractéristiques permet alors d'obtenir le champ complet.

C.3.2 Résultats de cette étude

Le système formé par les équations (39), (40) et (42) est résolu sur 1000 pas de temps correspondant à une durée de 4 ns avec la fonction **ode45** du logiciel MATLAB[®]. Cette résolution est effectuée 100 fois (sur 100 courbes caractéristiques). Le choix de ces paramètres de résolution peut cependant varier selon la dimension spatiale du champ que l'on désire obtenir.

C.3.2.1 Profils de vitesse et de pression

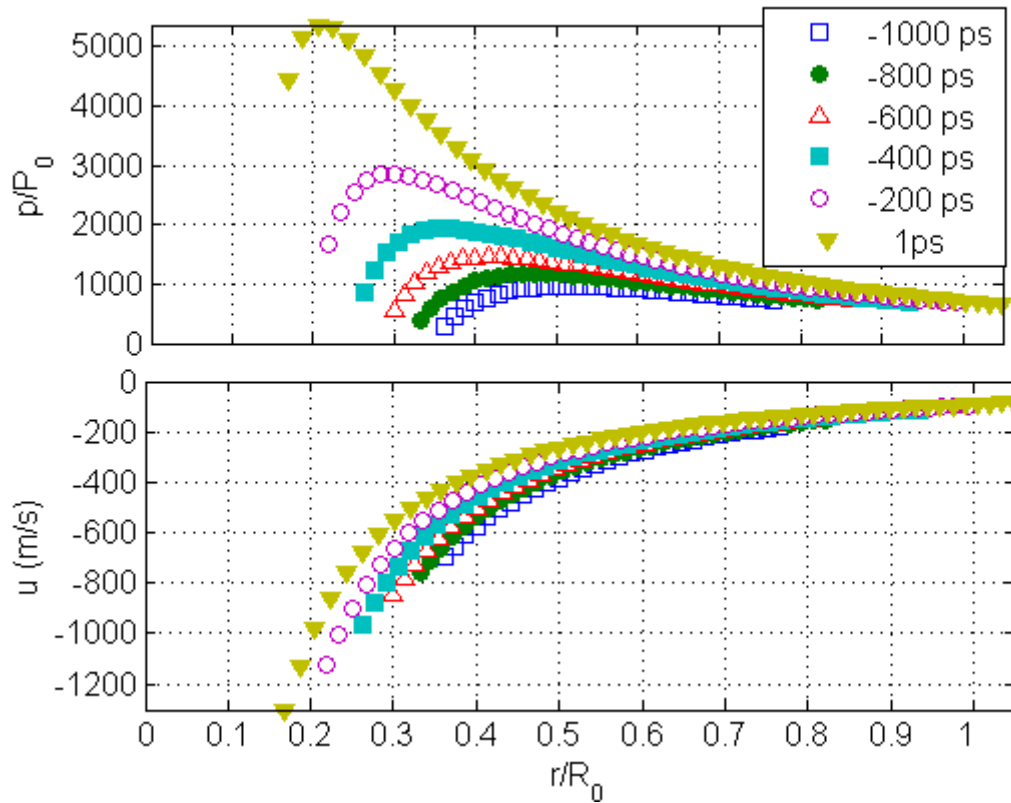


Figure C-15 : Profils de pression et de vitesse dans le liquide avant le collapse
($P_A = 1,4$ bar, $R_0 = 5,2$ μm , $f = 29$ kHz)

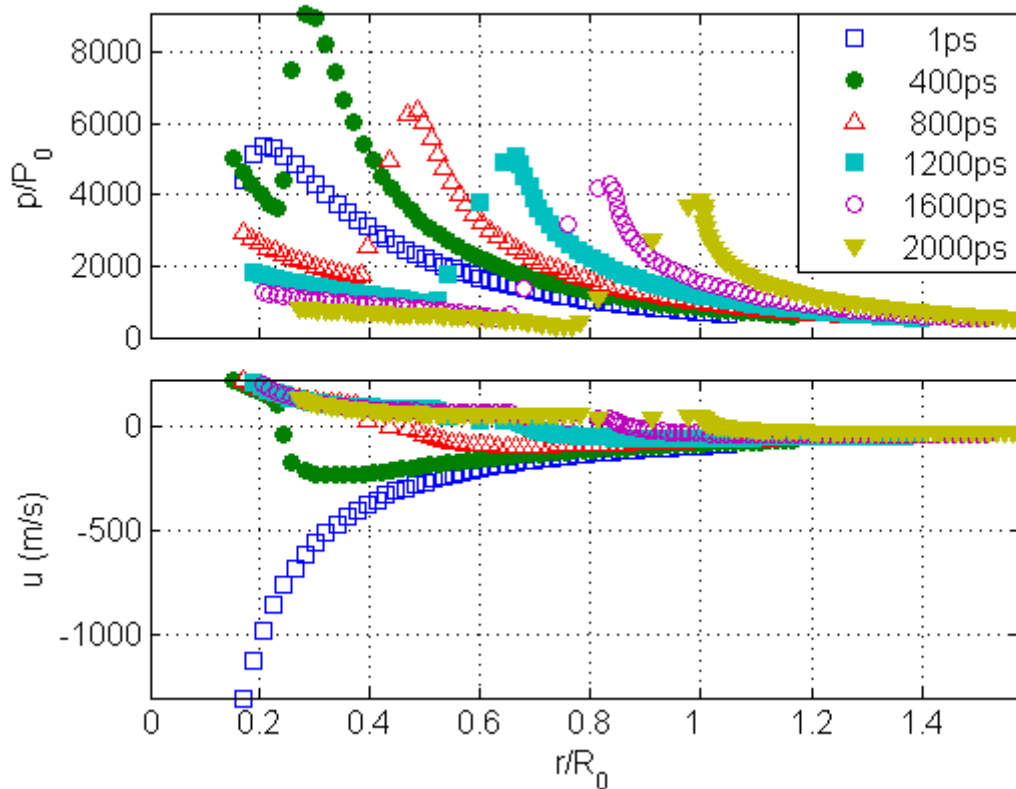


Figure C-16 : Profils de pression et de vitesse dans le liquide après le collapse
($P_A = 1,4$ bar, $R_0 = 5,2$ μm , $f = 29$ kHz)

Avant le collapse (fig. C-15) la vitesse de la paroi de la bulle augmente progressivement jusqu'à atteindre sa valeur maximale au temps $t = 0$ (pris par convention comme origine des temps). A un instant donné le profil de vitesse dans le liquide est monotone, la vitesse en valeur absolue est maximale à la paroi puis diminue jusqu'à atteindre une valeur quasi nulle à une distance égale au rayon initial de la bulle. Comme nous l'avons précédemment remarqué la pression à la paroi augmente également avant le collapse, cependant à un instant donné la pression dans le liquide n'est pas maximale à la paroi mais à une certaine distance de celle-ci. Ceci peut être expliqué en considérant qu'il y a conversion d'énergie cinétique lorsque le liquide ralentit en énergie potentielle de pression. Après le collapse (fig. C-16) la vitesse à la paroi de la bulle change de signe, puis ce changement dans le liquide s'opère à des distances de plus en plus éloignées du centre avec le temps. Comme indiqué précédemment la pression à la paroi est maximale après que le maximum de vitesse ait été atteint. On retrouve également le fait que la pression n'est pas maximale à la paroi, et la différence entre la pression à la paroi et à l'intérieur du liquide est encore plus importante qu'avant le collapse. Une onde de pression se propage dans le liquide à très grande vitesse, en s'atténuant au fur et à mesure de sa progression, la discontinuité qu'elle présente est caractéristique d'une onde de choc.

C.3.2.2 Pression maximale

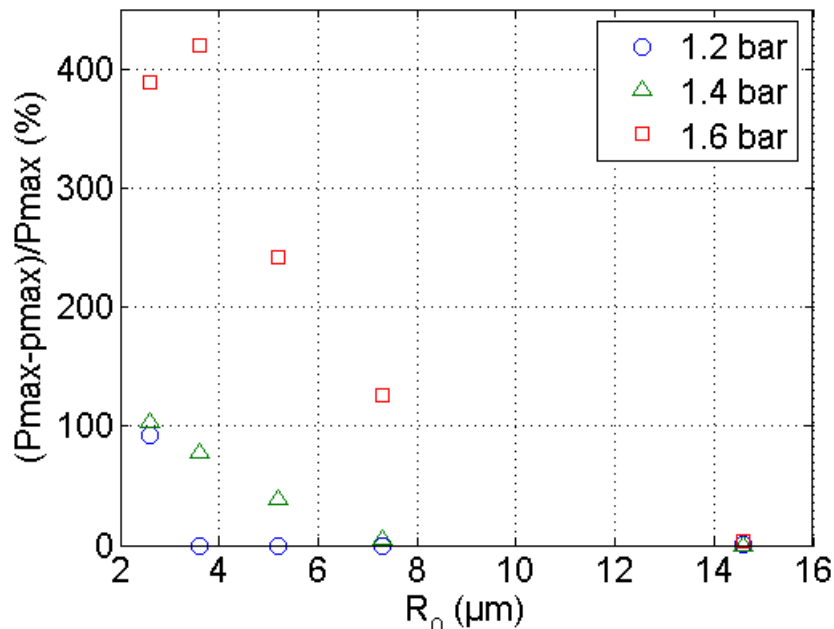


Figure C-17 : Différence entre la pression maximale à la paroi et dans le liquide en fonction de la taille initiale de la bulle pour plusieurs amplitudes de pression acoustique

L'onde de pression qui se propage dans le liquide étant à l'origine du déclenchement de la nucléation, on s'intéresse à sa valeur maximale en fonction de la taille initiale de la bulle et de l'amplitude de pression acoustique. La figure C-17 met en évidence le fait que la différence entre la pression maximale à la paroi et celle dans le liquide sera plus importante pour les petites bulles soumises à de fortes pressions acoustiques. En effet, ces bulles ont une énergie cinétique plus importante, énergie qui se convertit en énergie de pression lorsque le liquide ralentit.

Nous avons déjà établi que ces bulles sont celles pour lesquelles la pression à la paroi est la plus importante, ce qui sera donc d'autant plus vrai concernant la pression coté liquide. Les bulles les plus petites sont donc vraisemblablement un lieu privilégié de nucléation de cristaux de glace.

Les remarques faites précédemment à propos des comparaisons traitant de la dynamique de la paroi de la bulle effectuées dans le chapitre B s'appliquent également ici.

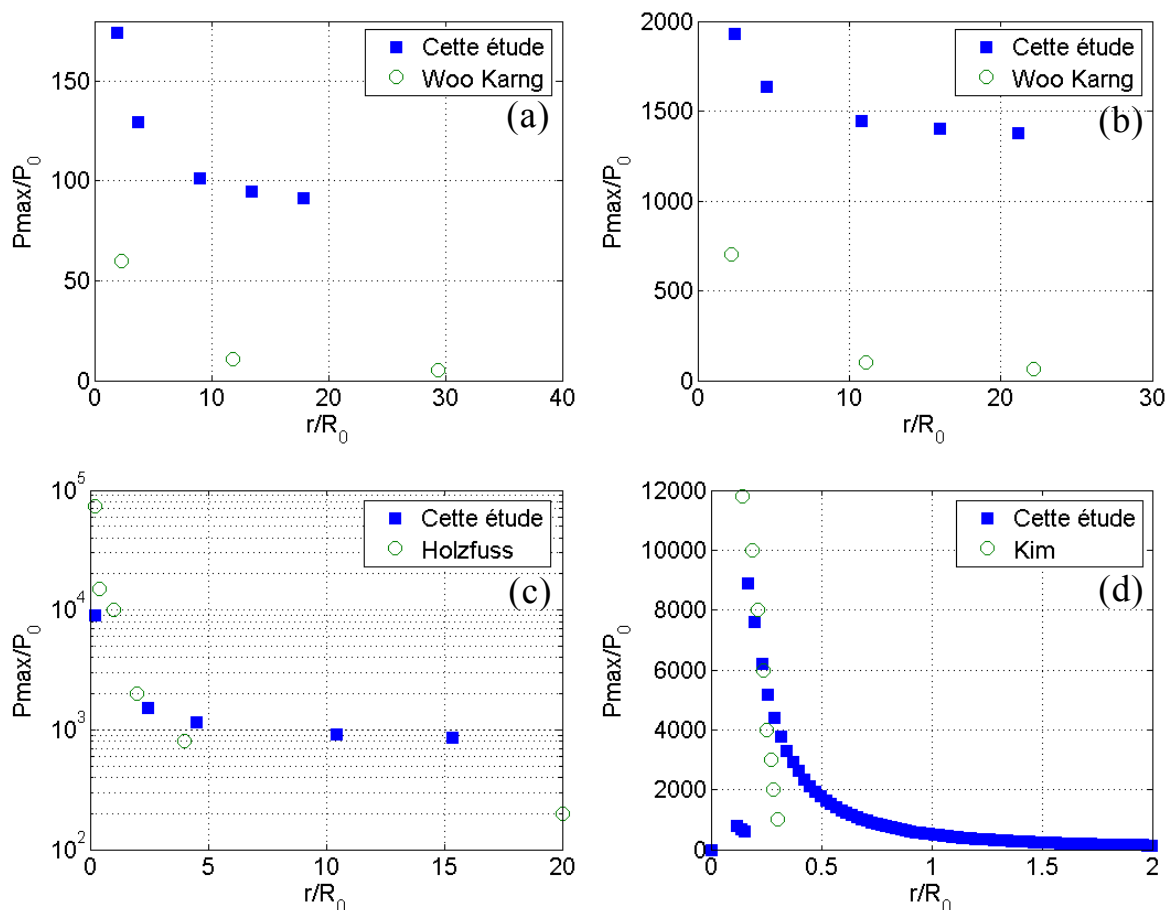


Figure C-18 : Comparaison des profils de pressions maximales entre nos calculs et ceux de la littérature (conditions opératoires décrites dans le tableau suivant)

courbe	Auteur	R_0 (μm)	P_A (atm)	f (kHz)	k (-)
a	Woo Karng 2003	8,5	1,075	26,5	1
b		4,5	1,32	26,5	1
c	Holfuss 1998	5	1,45	23,5	5/3
d	Kim 2007	4,5	1,3	32,8	1

Tableau C-3 : Conditions opératoires des études considérées figure C-18

Nos valeurs de pression dans le liquide sont supérieures à celles calculée par Woo Karng (2003). Ceci peut provenir du fait que cet auteur prend en compte l'absorption de l'onde de choc lors de sa propagation dans le liquide sous la forme:

$$p(r) = p_0 \exp(-\alpha r) \quad (43)$$

où α représente le coefficient d'atténuation qui dépend de la viscosité du liquide et de la fréquence de l'onde de pression acoustique. Cet auteur a également validé son modèle en comparant la valeur de la pression calculée à une distance de 1 mm (6 atm) de la bulle à une mesure expérimentale (5 atm).

Sur l'ensemble des courbes de la figure C-18 on remarque que l'intensité de la pression calculée dans cette étude s'amortit moins rapidement que celles de la littérature lorsque l'on s'éloigne du centre de la bulle.

C.4 Cinétique de nucléation

L'étape suivante de la modélisation consiste à exprimer la cinétique de nucléation de la glace en fonction de la température et de la pression dans le liquide.

C.4.1 Théorie d'après la littérature

Cette partie est inspirée des articles de Dirksen (1991) et de Boistelle (1985).

C.4.1.1 Définitions

La nucléation primaire est l'apparition des cristaux de la phase considérée dans une solution qui en était dépourvue ; ceci par opposition à la nucléation secondaire où des nouveaux germes proviennent des cristaux existants. Ces germes se forment, par exemple, par attrition : choc des cristaux entre eux, avec une paroi ou un obstacle. La nucléation primaire dont il sera question ici est de deux types. Dans le cas de la nucléation primaire homogène, les cristaux apparaissent au sein de la solution sans contact avec quelque support solide. Par contre dans le cas de la nucléation primaire hétérogène, les nouveaux cristaux se forment sur un support solide qui peut être une paroi, un cristal, une poussière ou une impureté quelconque.

C.4.1.2 Nucléation primaire homogène

Dans une solution sursaturée (dont la concentration en soluté dépasse la solubilité) n'existent pas seulement des molécules isolées, mais aussi des embryons de cristaux constitués de plusieurs molécules. Ces embryons se font et se défont par capture ou perte d'une molécule. A un certain moment, l'embryon atteint une taille suffisante pour être considéré comme un germe cristallin appelé nuclei. Pour que la nucléation ait lieu, il faut que des molécules se rencontrent, se réunissent en embryons qui donnent naissance à des germes, puis à des cristaux. Le processus de nucléation met en jeu une certaine énergie, appelée énergie libre d'activation de germination. Pour un germe limité par une surface d'aire A et d'énergie interfaciale cristal-solution γ , l'énergie d'activation ΔG nécessaire pour former un germe contenant n molécules, dans une solution en sursaturation est donnée par la relation thermodynamique suivante:

$$\Delta G = -n(\mu - \mu_s) + A\gamma \quad (44)$$

Si le germe est supposé sphérique, le nombre de molécules n qu'il contient peut alors être calculé en fonction de son rayon (r) et du volume (Ω) d'une des molécules dont il est formé :

$$\Delta G = -\frac{4\pi r^3}{3\Omega}(\mu - \mu_s) + 4\pi r^2\gamma \quad (45)$$

L'équation (45) montre que l'énergie libre d'activation de germination est fonction d'un terme de volume toujours négatif et d'un terme de surface toujours positif. Ces deux termes correspondent respectivement aux énergies libres mises en jeu pour créer le volume du germe et l'interface germe-solution respectivement. La figure C-19 montre l'influence respective de ces termes sur la fonction ΔG qui passe par une valeur critique ΔG^* lorsque le germe atteint une taille critique r^* . Pour cette taille

critique, le germe est en équilibre instable avec la solution. Schématiquement, si on lui enlève une molécule il se dissout, et si on lui en ajoute une il croit. Dans les deux cas le processus se fait avec un gain d'énergie et est donc spontané. La taille critique et l'énergie libre d'activation critique s'obtiennent en écrivant que cet équilibre instable vérifie la corrélation $\frac{\partial \Delta G}{\partial r} = 0$:

$$r^* = \frac{2\Omega\gamma}{\mu - \mu_s} \quad (46)$$

et
$$\Delta G^* = \frac{16\pi\Omega^2\gamma^3}{3(\mu - \mu_s)} \quad (47)$$

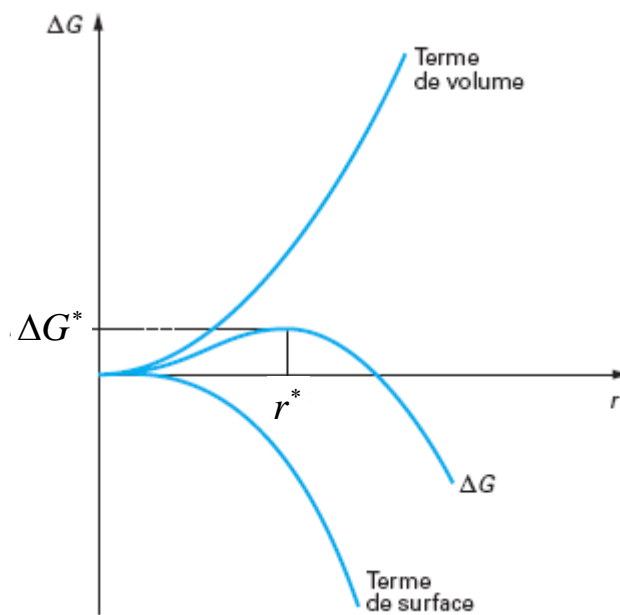


Figure C-19 : Energie libre d'activation de germination en fonction de la taille du germe (d'après Boistelle 1985)

C.4.1.3 Nucléation primaire hétérogène

Pour traiter simplement ce type de nucléation on suppose de nouveau que le germe a la forme d'une sphère, ou plus exactement d'une calotte sphérique puisqu'il se forme sur un substrat. On démontre que la taille critique du germe ne diffère pas de celle valable en nucléation homogène (équation (46)). Cependant, moins de molécules sont nécessaires pour former la calotte sphérique en nucléation hétérogène que la sphère complète en nucléation homogène. A cette taille critique correspond une énergie critique d'activation de germination hétérogène qui est fonction de

l'angle θ que réalise la calotte sphérique avec le support. Cette énergie critique d'activation s'écrit :

$$\Delta G_{hét}^* = \Delta G^* \left(\frac{1}{2} - \frac{3}{4} \cos \theta + \frac{1}{4} \cos^3 \theta \right) \quad (48)$$

et elle est donc toujours plus faible que l'énergie critique d'activation de germination homogène.

C.4.1.4 Force motrice

La force motrice de la nucléation est la différence de potentiels chimiques entre la phase en dissoute ou fondue et la phase cristalline. Deux cas se présentent :

- dans le cas de la nucléation de solutés (provenant de la phase dissoute) cette force motrice s'exprime en fonction l'écart entre la concentration dans la solution C et la concentration d'équilibre appelée saturation C_s :

$$\mu - \mu_s = \mathcal{R}T \ln(C/C_s) \quad (49)$$

- dans le cas de la nucléation du solvant passé à l'état solide (provenant de la phase fondue), la force motrice s'exprime en fonction de l'écart entre la température du liquide et la température d'équilibre des phases solide et liquide appelée température de solidification :

Comme $\frac{\partial \mu}{\partial T} = -s$, $\mu - \mu_s = -\int_{T_m}^T \Delta s dT = L \ln\left(\frac{T_m}{T}\right)$

Et si $\frac{T_m - T}{T} \rightarrow 0$ alors : $\ln\left(\frac{T_m}{T}\right) = \ln\left(\frac{T_m - T}{T} + 1\right) \approx \frac{T_m - T}{T}$ et on retrouve l'expression classique de la force motrice en terme de sous-refroidissement ($T_m - T$) :

$$\mu - \mu_s = L(T_m - T)/T_m \quad (50)$$

Il faut souligner que l'apparition de la glace dans une solution aqueuse (cas de cette étude), s'apparente à une nucléation de la phase fondue.

C.4.1.5 Cinétique de nucléation

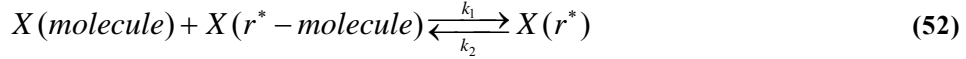
La cinétique de nucléation, également appelée fréquence de nucléation ou taux de nucléation J est le nombre de cristaux qui se forment dans la solution par unité de volume et unité de temps.

On démontre que le nombre d'embryons de taille r par unité de volume est donné par la relation :

$$N_e(r) = \left(\frac{\rho_{sol} \mathcal{N}_A}{M_{sol}} \right) \exp\left(\frac{-\Delta G(r)}{\mathcal{E}T} \right) \quad (51)$$

où ρ_{sol} représente la masse volumique du solvant et M_{sol} sa masse molaire.

La cinétique avec laquelle des nuclei de taille critique sont assemblés à partir d'un embryon et d'une molécule peut être exprimée à partir de l'équilibre suivant :



La cinétique de nucléation s'écrit donc :

$$\frac{dN(r^*)}{dt} = k_1 [N(\text{molécule})N(r^* - \text{molécule})] - k_2 N(r^*) \quad (53)$$

où k_1 représente la constante cinétique de second ordre pour l'assemblage d'un nuclei critique à partir d'un embryon et d'une molécule et k_2 représente la constante régissant la cinétique de dislocation d'un nuclei critique.

Avec l'équation (51) cette cinétique peut être écrite comme suit :

$$\frac{dN(r^*)}{dt} = \left[k_1 \left(\frac{\rho_{sol} \mathcal{N}_A}{M_{sol}} \right) - k_2 \right] \left(\frac{\rho_{sol} \mathcal{N}_A}{M_{sol}} \right) \exp\left(\frac{-\Delta G(r^*)}{\mathcal{E}T} \right) \quad (54)$$

L'approximation faite dans l'équation (54) est que $N(r^* - \text{molécule}) = N(r^*)$. La différence entre les constantes cinétiques peut être encore simplifiée en considérant que la formation est limitée par le processus de diffusion des molécules en solution jusqu'au site de nucléation. Cela signifie que l'étape limitante pour la formation d'un nuclei stable est l'étape de dislocation d'un nuclei critique (sens 2 de l'équation (52)).

Le facteur pré-exponentiel peut ainsi être exprimé selon :

$$\left[k_1 \left(\frac{\rho_{sol} \mathcal{N}_A}{M_{sol}} \right) - k_2 \right] \approx k_2 \approx \frac{\mathcal{E}T}{\mathcal{E}} \exp\left(-\frac{\Delta G_D^*}{kT} \right) \quad (55)$$

avec : ΔG_D^* énergie d'activation pour la diffusion moléculaire

\mathcal{E} : constante de Boltzmann (J/K), $\mathcal{E} = \mathcal{R}/\mathcal{N}_A$

\mathcal{E} : constante de Planck (J.s)

La cinétique de nucléation s'écrit alors sous la forme :

$$J = \frac{dN(r^*)}{dt} = \left(\frac{\mathcal{E}T}{\mathcal{E}} \right) \exp\left(\frac{-\Delta G_D^*}{\mathcal{E}T} \right) \left(\frac{\rho_{sol} \mathcal{N}_A}{M_{sol}} \right) \exp\left(\frac{-\Delta G(r^*)}{\mathcal{E}T} \right) \quad (56)$$

L'équation (56) appliquée à la nucléation d'une phase fondue dans un liquide sous- refroidi s'écrit :

$$J(T) = \left(\frac{\mathcal{R}T \rho_{sol}}{M \hbar} \right) \exp\left(\frac{-\Delta G_D(T)}{\mathcal{R}T} \right) \exp\left(\frac{-\Delta G(T)}{\hbar T} \right) \quad (57)$$

avec :

J : cinétique de nucléation (Nuclei/(s.m³))

ΔG_D : énergie d'activation pour la diffusion des molécules d'eau à travers l'interface eau/glace (J/mol)

ΔG : énergie libre d'activation nécessaire à la formation d'un germe de glace (J), dont l'expression est obtenue en combinant les équations (45) et (50) :

$$\Delta G(T) = \frac{16\pi}{3} \frac{\gamma^3}{\rho_s^2 L^2 (\Delta T / T_m)^2} \quad (58)$$

avec :

γ : énergie interfaciale cristal-solution (J/ m²)

ρ_s : masse volumique de la phase solide (kg/ m³)

T_m : température de fusion (K)

$\Delta T = T_m - T$: sous-refroidissement (K)

L : chaleur latente de fusion (J/kg)

Le terme $16\pi/3$ est issu de l'hypothèse d'un germe sphérique. Pour un germe cubique ce facteur de forme vaut 32 et une valeur intermédiaire de 25 est généralement adoptée dans les applications numériques.

C.4.1.6 Nucléation dans une solution sous forte pression

La relation (58) est valable à une pression donnée mais elle peut être modifiée afin de prendre en compte l'effet de la pression qui modifie la valeur de la tension superficielle, de la température de fusion, de la chaleur latente de fusion et de la masse volumique de la glace. L'expression de l'énergie libre d'activation devient alors (Lee 1992) :

$$\Delta G(T, p) = \frac{16\pi}{3} \frac{\sigma_{sl}^3(T, p)}{\rho_s^2(T, p) L^2(p) \left(\frac{T_m(p) - T}{T_m(p)} \right)^2} \quad (59)$$

Selon ce même auteur, cette expression peut être simplifiée en admettant que la pente de la courbe de fusion dans le diagramme P-T est constante, ce qui n'est pas le cas dans le domaine de pression que nous avons à prendre en compte (voir paragraphe C.4.1.7). Nous avons donc préféré ne pas modifier l'expression (59) et rechercher toutes les données nécessaires à son application :

- les valeurs de la température de solidification $T_m(p)$, la chaleur latente $L(p)$, et la masse volumique de la glace $\rho_s(p)$ ont été déterminées à partir d'un modèle thermodynamique pour l'eau et la glace à très haute pression (voir paragraphe suivant).
- la tension superficielle est proportionnelle à la chaleur latente de fusion (Lee 1992) :

$$\sigma_{sl}(T, p) = \sigma_{sl}(T) \left(\frac{\rho_s(T, p)}{\rho_s(T)} \right)^{2/3} \frac{L(p)}{L} \quad (60)$$

C.4.1.7 Propriétés thermophysiques de l'eau et de la glace

C.4.1.7.a Modèle thermodynamique pour l'eau et la glace haute pression dans le domaine 0-2200 MPa et 180-360 K

Courbe d'équilibre liquide-solide

L'équation de Simon-Gratzel a été utilisée pour déterminer la courbe d'équilibre liquide-solide pour l'eau pure à très haute pression (Choukroun 2007):

$$T_m(p) = T_0 \left(\frac{p - p_0}{a} + 1 \right)^{1/b} \quad (61)$$

où P_m et T_m représentent respectivement la pression et la température de solidification, P_0 et T_0 les conditions de références

a et b sont des paramètres empiriques issus de données expérimentales et dont les valeurs sont rassemblées dans le tableau C-4 ci-après.

Phase de glace	Point triple	p_0 (MPa)	T_0 (K)	a (MPa)	b
Ih	Gas-Ih-liq	6.11657×10^{-4}	273.15	-414.5	8.38
III	Ih-III-liq	209.5	251.15	101.1	42.86
V	III-V-liq	335.0	256.43	373.6	8.66
VI	V-VI-liq	618.4	272.73	661.4	4.69

Tableau C-4 : Paramètres de l'équation de Simon-Gratzel (61) pour le calcul de la courbe d'équilibre liquide-solide de l'eau (d'après Choukroun 2007)

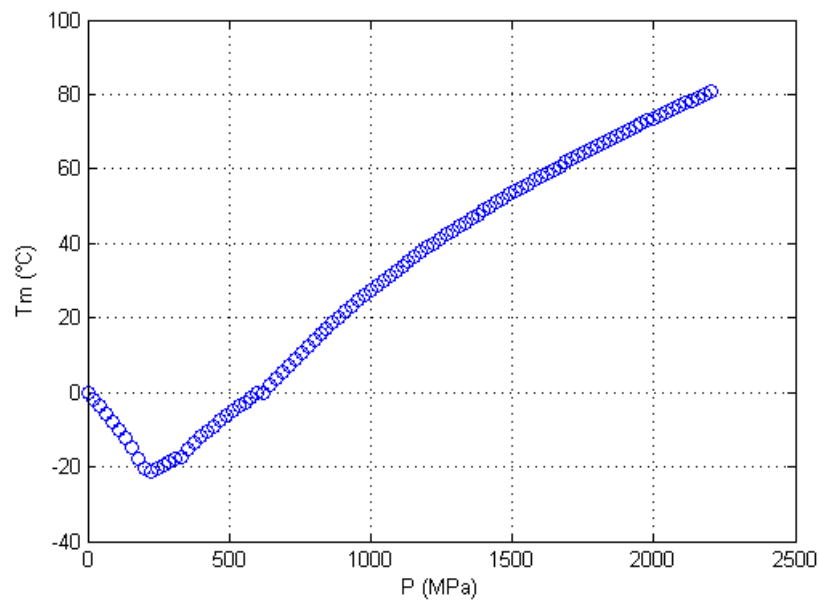


Figure C-20 : Courbe d'équilibre liquide-solide de l'eau calculée avec l'équation (61)

Masses volumiques de l'eau et de la glace

La masse volumique a été calculée à l'aide de la relation suivante (Choukroun 2007) :

$$\rho(P, T) = \frac{\rho_0(P_{ref}, T_{ref})}{\zeta_T(P_{ref}, T) \zeta_P(P, T_{ref})} \quad (62)$$

où $\rho_0(P_{ref}, T_{ref})$ représente une valeur de référence et $\zeta_T(P_{ref}, T)$ et $\zeta_P(P, T_{ref})$ deux fonctions qui décrivent respectivement la dépendance du volume spécifique avec la température et avec la pression.

Ces fonctions sont de la forme :

$$\zeta_T(P_{ref}, T) = a_{T1} + a_{T2}(T - T_{ref}) + a_{T3}(T - T_{ref})^{a_{T4}} \quad (63)$$

$$\zeta_P(P, T_{ref}) = a_{P1} + a_{P2}(P - P_{ref}) + a_{P3}(P - P_{ref})^{a_{P4}} \quad (64)$$

Comme précédemment les valeurs des coefficients a_i ont été déterminées à partir de valeurs expérimentales et sont rassemblées dans le tableau C-5 ci-dessous.

Eq.	Paramètre (unité)	Liquide	Glace I	Glace III	Glace V	Glace VI
(62)	P_{ref} (MPa)	0.1	6.11657×10^{-4}	355.0	618.4	2216
	T_{ref} (K)	180	273.16	256.43	272.73	356.15
	ρ_0 (kg.m ⁻³)	1007	923	1151	1247	1355
(63)	a_{T1}	1	1	1	1	1
	a_{T2} (K ⁻¹)	0	-1.00×10^{-4}	-9.95×10^{-5}	-8.33×10^{-4}	-1.80×10^{-4}
	a_{T3} (K ^{-a_{T4}})	2.963×10^{-9}	-5.0×10^{-7}	-1.02×10^{-6}	-4.95×10^{-6}	3.82×10^{-8}
	a_{T4}	3.17	2	2	2	2
(64)	P_{ref} (MPa)	2500	6.11657×10^{-4}	355.0	618.4	2216
	a_{P1}	0.7518	1	1	1	1
	a_{P2} (MPa ⁻¹)	-3.07×10^{-5}	-9.84×10^{-5}	-2.43×10^{-4}	-2.07×10^{-5}	0
	a_{P3} (MPa ^{-a_{P4}})	-3.60×10^{-19}	-2.146×10^{-7}	-5.26×10^{-7}	2.42×10^{-8}	0
	a_{P4}	5.2	2	2	2	2

Tableau C-5 : Paramètres pour le calcul des masses volumique de l'eau et de la glace (d'après Choukroun 2007)

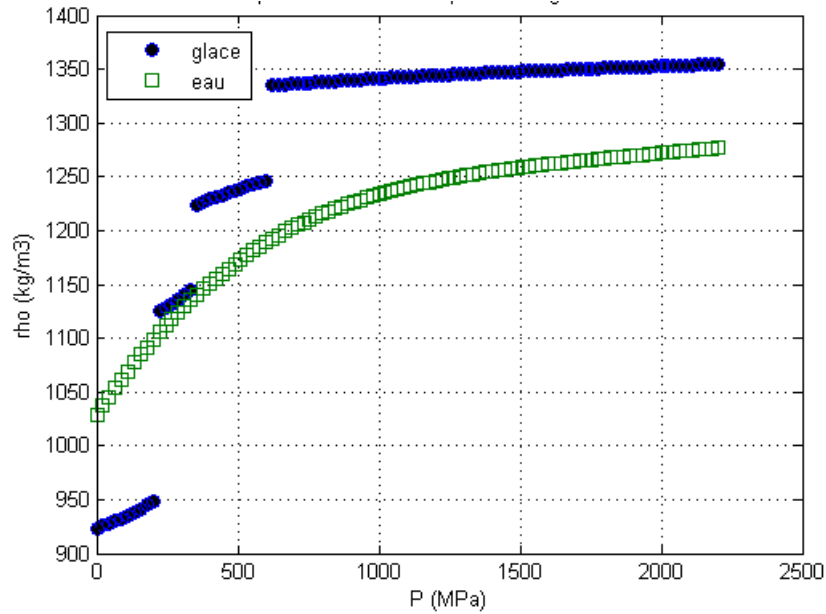


Figure C-21 : Masse volumique de la glace et de l'eau dans les conditions d'équilibre en fonction de la pression

Chaleur latente de fusion de la glace

La chaleur latente de fusion de la glace a été calculée à partir de l'équation de Clapeyron :

$$L = \left(\frac{dP_m}{dT_m} \right) T_m \left(\frac{1}{\rho_l} - \frac{1}{\rho_s} \right) \quad (65)$$

La différentiation de l'équation de Simon-Gratzel (61) conduit à la relation :

$$\frac{dP_m}{dT_m} = ab \frac{T_m^{b-1}}{T_0^b} \quad (66)$$

d'où l'expression de la chaleur latente de fusion :

$$L(p) = ab \frac{T_m^{b-1}(p)}{T_0^b} T_0 \left(\frac{p - p_0}{a} + 1 \right)^{\frac{1}{b}} \left(\frac{1}{\rho_l(T_m, p)} - \frac{1}{\rho_s(T_m, p)} \right) \quad (67)$$

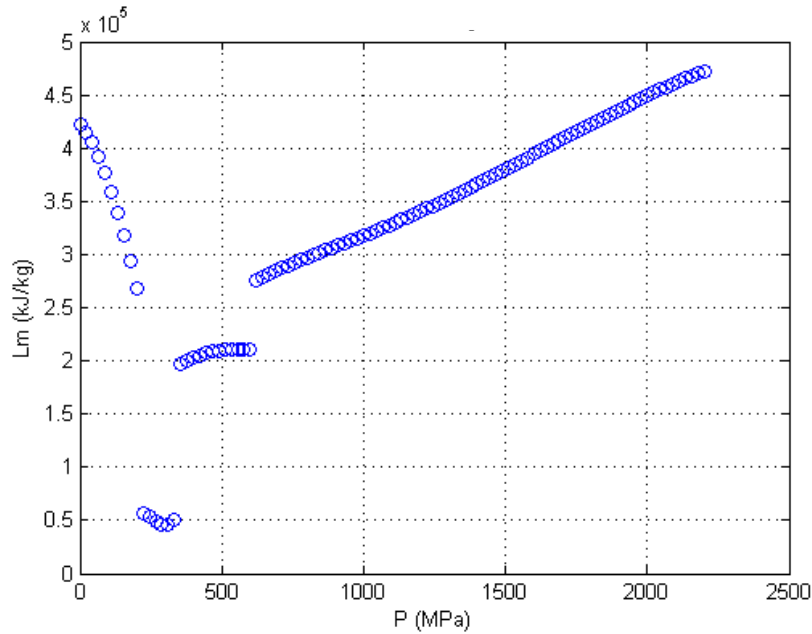


Figure C-22 : Chaleur latente de fusion de la glace le long de la courbe de fusion en fonction de la pression calculée d'après l'équation (67)

C.4.1.7.b *Energie interfaciale eau/glace et énergie d'activation pour la diffusion moléculaire*

La météorologie s'intéresse depuis longtemps à la nucléation de glace au sein de gouttelettes d'eau, et donc aux grandeurs physiques intervenant dans l'équation régissant la cinétique de nucléation (Pruppacher 1994, McDonald 1953, Hagen 1981, Krämer 1999, Viisanen 1993, DeMott 1989, Wood 1970, Sassen 1988).

Pruppacher (1994) a rassemblé les valeurs de l'énergie interfaciale eau/glace données par 13 auteurs différents, dans une gamme de température allant de 0 à -45 °C. (fig. C-23a). On remarque qu'il existe entre la valeur moyenne et les valeurs extrêmes une différence d'environ 15 %, ce qui conduit à des variations importantes du taux de nucléation du fait de sa très grande sensibilité à ce paramètre (intervenant à la puissance 3). Cette sensibilité nous a conduits à prendre en compte la variation de l'énergie interfaciale avec la température selon :

$$\begin{aligned} \gamma(T) &= s_1 T + s_0 \\ \text{où } s_0 &= -5,625 \cdot 10^{-3} \text{ J/m}^2 \\ \text{et } s_1 &= 1,250 \cdot 10^{-4} \text{ J/(m}^2 \text{K)} \end{aligned} \quad (68)$$

Il n'existe pas de méthode directe de mesure de l'énergie d'activation pour la diffusion moléculaire. La valeur de ce paramètre est donc déduite de mesures de taux de nucléation. Pruppacher compare les valeurs qu'il a ainsi obtenues à celles de 3 autres auteurs; cette comparaison conduit à des valeurs relativement proches les unes

des autres (fig. C-23b). La dépendance à la température sera exprimée avec une loi polynomiale de degré 2 :

$$\Delta G_D(T) = g_2 T^2 + g_1 T + g_0$$

où $g_0 = 2,757.10^2 \text{ J/mol}$,

$$g_1 = 1,903.10 \text{ J/(mol.K)}$$

et $g_2 = 3,345.10^{-3} \text{ J/(mol.K}^2\text{)}$.

(69)

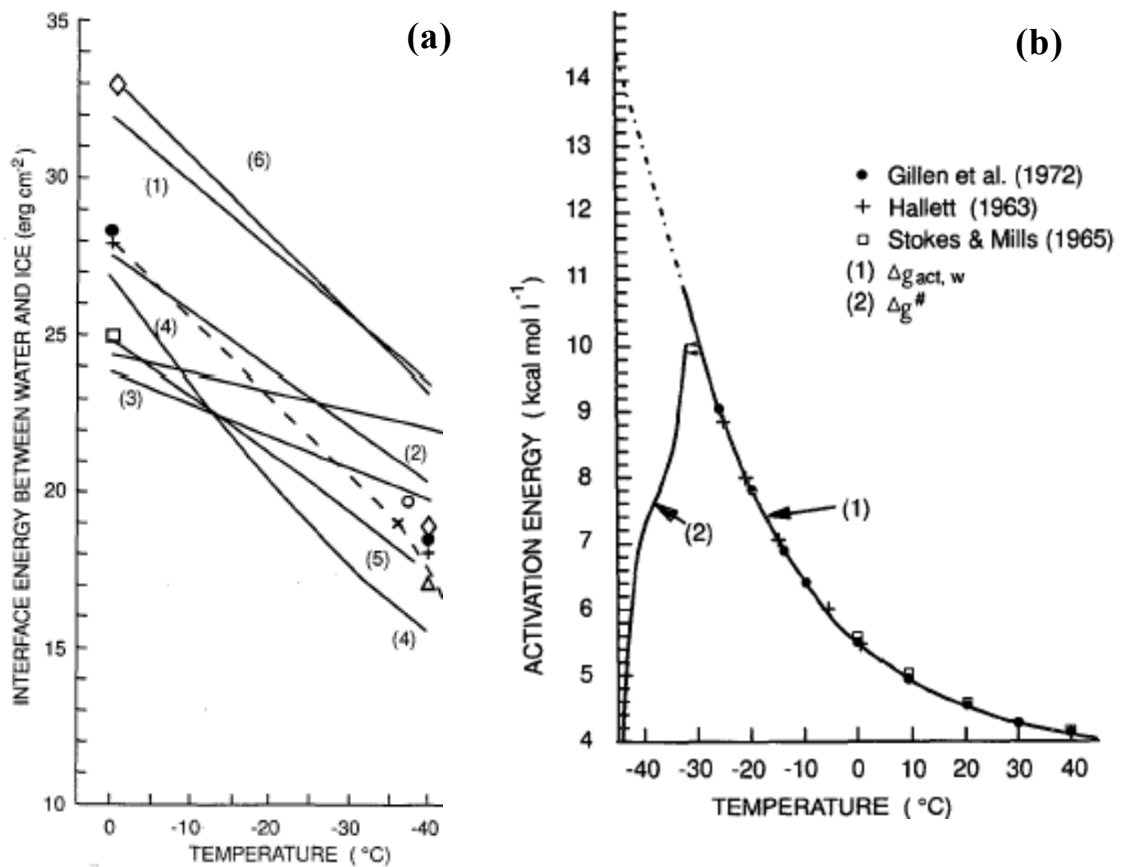


Figure C-23 : (a) : Energie interfaciale eau/glace en fonction de la température pour plusieurs auteurs –
 (b) :Energie d'activation pour la diffusion moléculaire en fonction de la température selon plusieurs auteurs
 (d'après Pruppacher 1994)

C.4.2 Résultats de cette étude

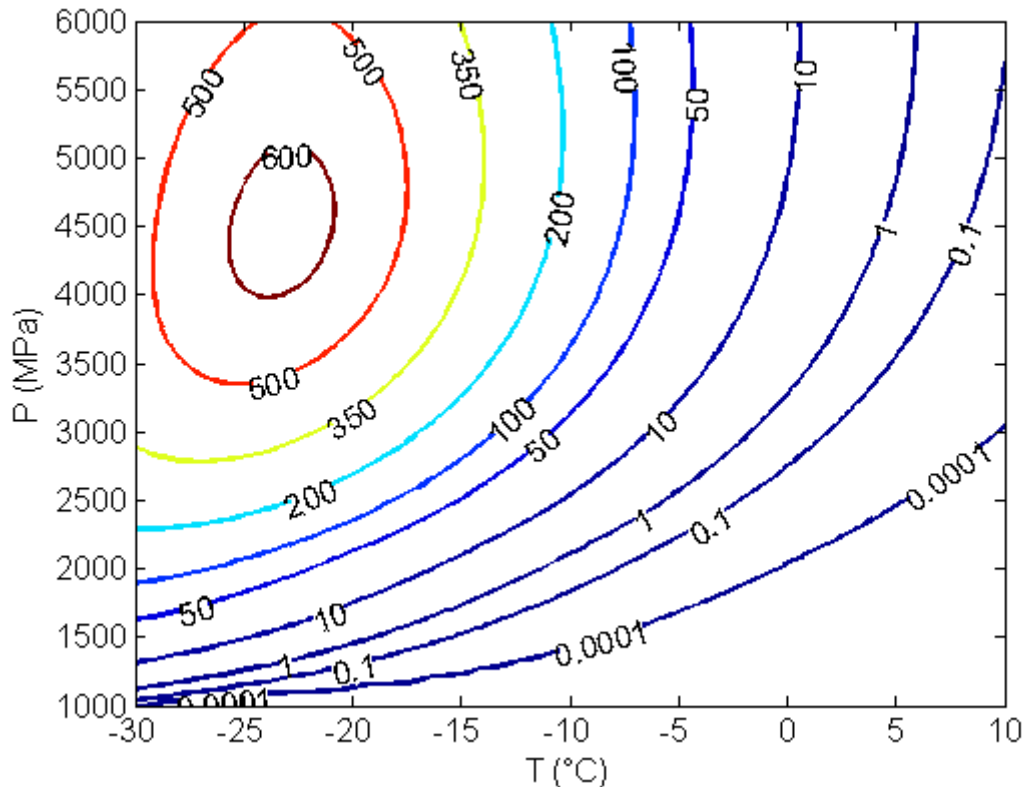


Figure C-24 : Taux de nucléation J ($\#.\mu\text{m}^3.\text{ns}^{-1}$) en fonction de la température et de la pression calculé d'après l'équation 59

Le taux de nucléation de la glace a été évalué à l'aide des équations (57) et (59) et les données du paragraphe C.1.4.7, en fonction de la température du liquide et de la pression acoustique. D'après la figure C-24, il présente un maximum pour une pression d'environ 4500 MPa et une température de -24 °C. En effet la température comme la pression ont des effets antagonistes sur le taux de nucléation :

- lorsque la température diminue l'énergie d'activation ΔG_D (qui augmente), l'énergie interfaciale γ (qui augmente) et le facteur pré-exponentiel $\left(\frac{\rho_{sol} N_A}{M_{sol}}\right) \left(\frac{n k T}{h}\right)$ (qui diminue) conduisent à une diminution du taux de nucléation. Par contre, le sous-refroidissement ΔT augmente et tend à faire augmenter le taux de nucléation.
- lorsque la pression augmente, le sous-refroidissement $\Delta T(P)$ augmente et, c'est l'effet recherché, conduit à l'augmentation du taux de nucléation J . La masse volumique ρ_s et la chaleur latente de fusion L augmentent et conduisent au même effet. Enfin, d'après l'équation (60) la tension superficielle

σ augmente également mais cette variation tend à faire diminuer le taux de nucléation.

Pour des températures supérieures à -15°C , domaine dans lequel la nucléation n'aura généralement pas lieu de manière spontanée avant l'application des ultrasons, le taux de nucléation augmente lorsque la température diminue et lorsque la pression augmente. A une température donnée, la sensibilité de la cinétique de nucléation à la pression diminue lorsque cette dernière augmente. Par exemple, à -5°C , il se forme 1 nuclei par μm^3 et par ns sous une pression de 2500 MPa, 10 à 3200 MPa, 50 à 4500 MPa et légèrement plus de 50 à 6000 MPa.

C.5 Nombre de nuclei formés

La dernière étape de la modélisation consiste à exprimer le nombre de nuclei formés en fonction de la température du liquide et de la pression acoustique imposée, d'abord pour une unique bulle de cavitation de taille initiale donnée, puis pour un échantillon d'eau pure contenant une population de bulles dont la distribution en taille est connue.

C.5.1 Théorie

La connaissance de la cinétique de nucléation en fonction de la pression du liquide (paragraphe C.4) et du champ de pression dans le liquide autour d'une bulle (paragraphe C.3) permet de calculer un champ de cinétique de nucléation dans le liquide :

$$J(p(r,t)) = J(r,t) \quad (70)$$

Le nombre de nuclei créés autour d'une bulle unique de taille initiale donnée peut être calculé en intégrant le champ de nucléation dans l'espace et dans le temps :

$$N_B = \iiint_{t V} J(r,t) dV dt \quad (71)$$

Le nombre de nuclei créés dans un échantillon de volume donné est ensuite estimé en sommant les contributions de chaque classe de taille de bulle :

$$N = \sum_i \chi_i N_{Bi} \quad (72)$$

L'interaction entre les bulles, par exemple le phénomène coalescence, ou l'interaction entre le champ acoustique et le nuage de bulles, n'est pas prise en compte. La

distribution en taille des bulles présentes dans l'échantillon doit être connue. Celle que nous avons adoptée a été mesurée par Zhang dans de l'eau préalablement agitée à l'aide d'un compteur de particules optique; elle est donnée dans le tableau C-6 (Zhang 2001).

Rayon initial R_0 (μm)	2,6	3,6	5,2	7,3	14,6
Nombre de bulles χ_i (1/ml)	9	4	3	2	2

Tableau C-6 : Distribution en taille des bulles présentes dans l'échantillon de 1 ml d'eau (d'après Zhang 2001)

C.5.2 Résultats

C.5.2.1 Nombre de nuclei formés autour d'une bulle en fonction de sa taille initiale

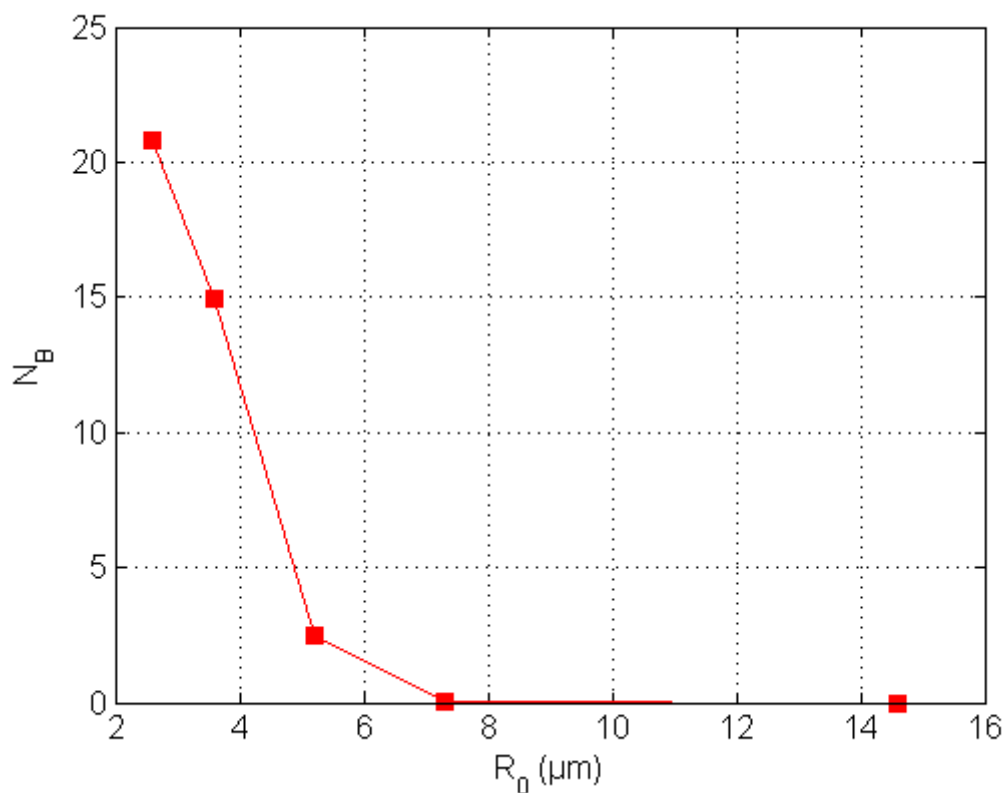


Figure C-25 : Nombre de nuclei de glace formés en fonction de la taille de la bulle ($P_A = 1,6$ bar, $T = 263$ K)

Les conditions de collapse les plus sévères ont lieu autour des plus petites bulles. Il est donc logique que ce soit autour de ces bulles qu'il se forme le plus de nuclei. L'importance des plus petites bulles est donc capitale, d'autant plus que ce sont les bulles les plus nombreuses. Dans le cas présenté figure C-25, 21 nuclei vont se former autour de chaque bulle de 2,6 μm de rayon initial, et 3 par bulle de 5,2 μm . On comprend donc aisément que la précision, la limite de détection et le nombre de canaux (nombre de classes de tailles mesurables) du compteur de particules utilisé pour mesurer la distribution de la taille des bulles du liquide joue un rôle fondamental dans le calcul du nombre de nuclei.

C.5.2.2 Nombre de nuclei formés dans 1ml d'eau en fonction de la température et de la pression acoustique

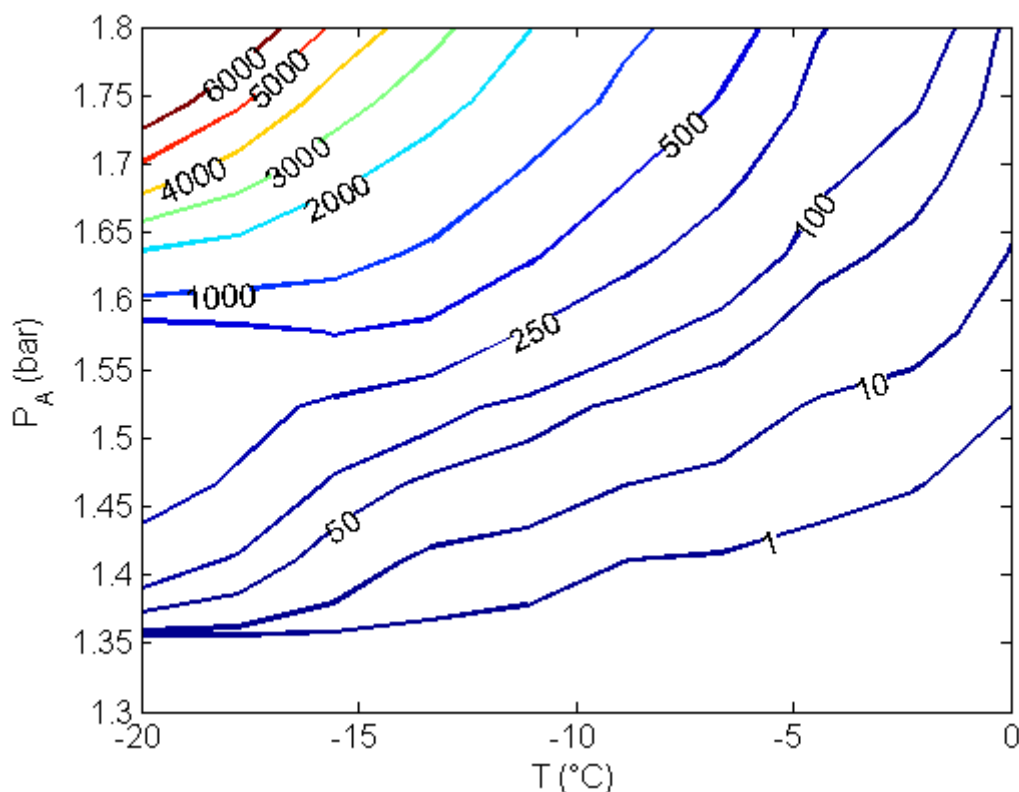


Figure C-26 : Nombre de nuclei formés par sononucléation dans un échantillon de 1ml d'eau pure en fonction de l'amplitude de l'onde de pression acoustique et de la température

D'après la figure C-26, le nombre de nuclei formés est d'autant plus important que la température est faible et que l'amplitude de pression acoustique est importante. En effet le taux de nucléation croît avec le sous-refroidissement d'une part, et d'autre part il croît avec la pression car augmenter la pression acoustique conduit à augmenter l'amplitude de l'onde de choc de pression quelle que soit la taille de la

bulle. Toujours d'après cette figure, on constate qu'il est possible de déclencher la nucléation à l'aide des ultrasons pour de faibles sous-refroidissements (de l'ordre de 1 à 2 K) à condition d'appliquer une onde de pression acoustique supérieure à 1,5 bar.

La difficulté de comparaison avec les résultats de la littérature, soulevée dans la partie expérimentale de cette étude (chapitre B), reste entière. En effet aucun des rares auteurs ayant étudié expérimentalement l'influence de la puissance acoustique sur la nucléation (Chow 2005, Inada 2001) n'a effectué ni de mesure de pression acoustique ni de mesure de cinétique de nucléation. On peut cependant remarquer que dans les mêmes conditions opératoires, une probabilité de solidification de 100% mesurée par Inada correspond à un millier de nuclei selon cette étude.

C.6 Conclusions

Le passage d'ultrasons de puissance dans un liquide sous refroidi permet de déclencher la nucléation de solide dans une phase fondue, en l'occurrence la glace. Une revue bibliographique a permis de dégager les principaux paramètres influents sur le procédé que l'on peut classer en deux catégories : ceux liés au produit : viscosité, température, tension superficielle, masse volumique, concentration et taille des bulles initialement présentes, et ceux liés aux ultrasons : amplitude de pression acoustique (ou puissance), fréquence, mode d'application (forme de l'onde, durée...).

Le principal effet du passage d'une onde acoustique au sein d'un liquide est l'apparition (sous certaines conditions) du phénomène de cavitation transitoire, qui se traduit par l'implosion d'une bulle de gaz et/ou de vapeur au sein du liquide. Cette implosion, crée une forte augmentation de pression à la proximité de la bulle, et par conséquent, un fort sous-refroidissement par déplacement de l'équilibre thermodynamique, favorisant la nucléation primaire. D'autres effets comme la formation de microcourants peuvent être utilisés pour fragmenter des cristaux déjà formés (nucléation secondaire).

Un modèle a été développé pour calculer le nombre de nuclei formés autour d'une bulle de cavitation pendant une période acoustique. Le calcul a comporté deux grandes phases :

- a) l'évaluation du profil de pression dans le liquide dû à la cavitation transitoire d'une bulle
- b) détermination de la cinétique de nucléation sous haute pression.

Outre les résultats quantitatifs qui sont sujets à caution, le modèle montre qu'il est possible de déclencher la nucléation de cristaux de glace à des sous refroidissements très faibles au moyen d'une onde de pression acoustique d'amplitude modérée. De

plus le modèle indique qu'il est possible grâce à cette méthode de contrôler le nombre de nuclei formés donc, in fine, de contrôler la taille moyenne des cristaux de glace.

On notera la très forte sensibilité du modèle à certains paramètres comme le coefficient polytropique du gaz à l'intérieur de la bulle intervenant dans le calcul de la dynamique de sa paroi, ou bien l'énergie interfaciale cristal-solution intervenant dans le calcul de la cinétique de nucléation. Toutefois il s'avère difficile de valider expérimentalement ce modèle. D'une part, des mesures de pression et vitesse sont impossibles dans la zone de nucléation du fait de sa très faible dimension. D'autre part, avec nos moyens actuels le nombre de nuclei formés ne peut être connu qu'à travers la mesure du nombre de cristaux qui peut également être affectée par de la nucléation post-sonication, des phénomènes d'agglomération... La mise en place d'un dispositif de mesure directe de la cinétique de nucléation (par exemple par voie optique (Dolan 2004)) serait une solution pour pallier ce problème.

Des améliorations du modèle sont enfin envisagées :

- Le liquide est supposé isotherme pendant sa compression, mais il est fort probable que sa température augmente. Ceci pour deux raisons : sa propre compression est probablement plus proche d'une isentrope que d'une isotherme et celle du gaz contenu dans la bulle va conduire à un transfert de chaleur du gaz vers le liquide. Ce transfert ne va probablement pas influencer la nucléation car il sera plus lent que l'onde de choc mais il peut provoquer la disparition de certains nuclei après leur création.
- Une extrapolation des données d'équilibre et des propriétés du liquide (eau pure) a été effectuée au delà de 2,2 GPa, et la recherche d'autres sources de données est en cours.
- Le modèle, très sensible au coefficient polytropique du gaz de la bulle, gagnerait en précision si la dynamique de la bulle était calculée en deux étapes. Une première isotherme et une seconde adiabatique, le passage d'une étape à l'autre étant gouverné par la vitesse de déplacement de la paroi de la bulle et pouvant être défini à l'aide du nombre de Peclet.
- La simulation est effectuée sur une période acoustique. Si l'application des ultrasons est prolongée, il est possible que des bulles se créent à cause de la dépression provoquée par l'onde acoustique (de la même manière que des bulles se créent en ébullition) ou bien par fragmentation de bulles. De plus, le nombre de nuclei totaux a été supposé égal à la somme de ceux créés pour chacune des bulles,

autrement dit qu'il n'y a pas d'interactions entre les bulles, ce qui constitue une hypothèse simplificatrice forte

- Le passage d'une onde acoustique modifie la population (taille, nombre) des bulles et réciproquement. Un modèle complet de nucléation devrait inclure ce phénomène, très peu exploré jusqu'à présent.

Chapitre D : Conclusions et perspectives

La maîtrise du déclenchement de la nucléation représente un enjeu considérable pour les procédés de congélation ou comportant une étape de congélation (chap. A). Le recensement des différentes techniques permettant le contrôle de la nucléation laisse à penser que l'application des ultrasons compte très certainement parmi l'une des plus prometteuses. L'objectif général de la présente étude était donc de contribuer à au contrôle de la nucléation par ultrasons dans le cas d'un procédé de congélation en flacons et d'étudier ses conséquences sur les caractéristiques des cristaux de glace ainsi formés.

Deux axes de recherche indépendants ont ainsi été explorés :

- 1) corréler empiriquement les caractéristiques géométriques des cristaux de glace (taille et circularité) aux conditions opératoires (puissance acoustique et sous-refroidissement) dans le cas de la congélation d'une solution aqueuse de mannitol en flacons, dans une configuration identique à celle rencontrée en lyophilisation industrielle de produits pharmaceutiques (chap. B).
- 2) prédire, sur la base théorique de la cavitation acoustique, le nombre de nuclei de glace formés dans un volume donné d'eau pure en fonction de la pression acoustique et du sous-refroidissement (chap. C).

Pour la partie expérimentale de cette étude (chap. B), un dispositif permettant de déclencher la nucléation de glace à l'aide d'ultrasons au sein de solutions aqueuses a été conçu. Ce dispositif reproduit la configuration d'un lyophilisateur industriel, puisque la solution est contenue dans un flacon refroidi par une plaque thermostatée ayant également pour fonction de transmettre l'onde ultrasonore. Les caractéristiques géométriques des cristaux de glace (taille et faciès) formés par sonication dans une solution aqueuse de mannitol à 10 % ont été déterminées par microscopie optique en chambre froide.

Des études préliminaires ont permis de déterminer qu'une durée d'exposition aux ultrasons de 1 seconde était optimale pour notre étude puisque assez longue pour parvenir à déclencher la nucléation et, selon toute vraisemblance, assez brève pour ne pas provoquer de nucléation secondaire. Aussi afin d'étudier au mieux l'effet du déclenchement de la nucléation par ultrasons sur les caractéristiques des cristaux dans le produit entièrement congelé, il faut également que ceux-ci soient en majorité formés pendant la sonication. Ainsi, après la sonication, la température de la solution a été augmentée afin favoriser la croissance des cristaux déjà formés au détriment de la formation de nouveaux. Enfin, il a été montré que les paramètres les plus influents étaient le sous-refroidissement et la puissance acoustique. L'influence de la concentration en bulles présentes dans la solution sur la nucléation, rapportée dans la

littérature, n'a pas pu être démontrée mais ce paramètre n'a pas pu être réellement contrôlé lors de nos expérimentations.

Une étude de surfaces de réponse a permis la détermination de corrélations empiriques reliant les caractéristiques géométriques des cristaux (dans des plans de coupe transversaux et longitudinaux) aux paramètres opératoires en fonction du sous-refroidissement et de la puissance acoustique. Il a été montré que l'augmentation du sous-refroidissement et de la puissance acoustique conduisent à la diminution de la taille moyenne, et à l'augmentation de la circularité et de l'homogénéité de la taille des cristaux.

Enfin, il faut remarquer que l'observation des cristaux à travers deux plans de coupe n'est pas suffisante pour reconstruire l'information sur leur forme tridimensionnelle qui pourrait permettre, dans le cas de la lyophilisation, d'estimer plus finement le coefficient de transfert de matière à travers les pores ou les propriétés du lyophilisat.

Le modèle théorique de la nucléation de glace déclenchée par ultrasons (chap. C) est basé sur le phénomène de cavitation transitoire, qui se traduit par l'implosion d'une bulle de gaz et/ou de vapeur au sein du liquide. Cette implosion, crée une forte augmentation de pression à la proximité de la bulle, et par conséquent, un fort sous-refroidissement par déplacement de l'équilibre thermodynamique, le sous-refroidissement étant la force motrice de la nucléation primaire.

Ce modèle a été développé pour calculer le nombre de nuclei formés autour d'une bulle de cavitation pendant une période acoustique. Le calcul a comporté deux grandes phases :

- a) l'évaluation du profil de pression dans le liquide dû à la cavitation transitoire d'une bulle
- b) détermination de la cinétique de nucléation sous haute pression.

Les hypothèses qui ont été nécessaires à l'établissement du modèle (liquide isotherme pendant sa compression, extrapolation des données d'équilibre de l'eau, simulation effectuée sur une seule période acoustique) font que les résultats quantitatifs sont sujets à caution, d'autant plus que leur validation expérimentale est très difficile du fait des très petites échelles spatio-temporelles sur lesquelles se déroulent les phénomènes mis en jeu.

Le modèle indique cependant qu'il est possible de déclencher la nucléation de cristaux de glace à des sous refroidissements très faibles au moyen d'une onde de pression acoustique d'amplitude modérée. A l'aide du modèle il a été démontré qu'il était possible, en ajustant les paramètres acoustiques et thermiques, de contrôler le nombre de nuclei formés donc, in fine, de contrôler la taille moyenne des cristaux de glace. Il constitue enfin une avancée dans la compréhension des mécanismes

relativement complexes du déclenchement de la nucléation au passage d'une onde acoustique.

Bien que les résultats des expérimentations et de la simulation soient qualitativement cohérents si l'on considère que les cristaux formés sont d'autant plus petits que les nuclei sont nombreux, leur rapprochement quantitatif présente deux difficultés majeures. D'une part, le modèle utilise la pression acoustique comme paramètre d'entrée alors que nous ne pouvons mesurer qu'une puissance acoustique exprimée en unité arbitraire lors des manipulations. D'autre part, le modèle permet uniquement de calculer le nombre de nuclei formés lors de la sonication en phase liquide tandis que notre mesure porte sur la taille des cristaux dans le produit entièrement congelée.

Plusieurs solutions peuvent être envisagées afin de rapprocher les résultats expérimentaux et théoriques :

- A partir de la population de nuclei prédite, un modèle de population cristalline prenant en compte la croissance des cristaux et la création de nouveaux pourrait permettre d'estimer la distribution en taille des cristaux dans le produit entièrement congelé. De tels modèles ont été appliqués récemment à la cristallisation de molécules organiques (Kordyllaa 2009).
- La mesure de la cinétique de nucléation induite par une bulle unique de cavitation permettrait de valider qualitativement le modèle. De telles bulles peuvent être stabilisées dans une cellule de lévitation (Grossier 2007) et la cinétique de nucléation peut être assimilée à l'inverse du temps d'induction déterminé à l'aide d'une caméra rapide (plusieurs milliers d'images par seconde).
- Les simulations de cette étude ont été effectuées sur un volume de liquide arbitraire soumis à une pression acoustique uniforme et contenant une population de bulles figée n'interagissant ni entre elles ni avec le champ acoustique. Afin de traiter le cas réel, le champ de pression acoustique dans le flacon devrait être déterminé en prenant en compte à la fois la configuration matérielle en flacon et si possible l'interaction du champ acoustique avec la population de bulles. Ce dernier phénomène n'a été que très peu exploré car il est très complexe : d'une part, les bulles, d'impédance acoustique beaucoup plus faible que l'eau, modifient fortement la propagation de l'onde acoustique et d'autre part, le champ acoustique peut déplacer ou même créer des bulles.

Malgré les lacunes évoquées ci-dessus, l'ensemble des résultats expérimentaux et de simulation présenté dans ce mémoire constitue une bonne base pour le développement du contrôle des caractéristiques des cristaux de glace à l'aide d'ultrasons.

Références bibliographiques

Acton E., Morris G.J., Method and apparatus for the control of solidification in liquids, USA Patent Application n° W.O. 99/20420, 1992.

Apfel R. E., Acoustic cavitation prediction. The Journal of the Acoustical Society of America, 1981, vol. 69, n° 6, pp. 1624-1633.

Arnaud L., Gay M., Barnola J.M., Duval P., Imaging of firm and bubbly ice in coaxial reflected light: a new technique for the characterization of these porous media. Journal of glaciology, 1998, vol. 44, n° 147, p 326-332

Boistelle R., Concepts de la cristallisation en solution. Medecine Sciences, 1985, pp. 159-202.

Brennen C., Cavitation and bubbles dynamics. Oxford University Press, 1995

Brian D., Storey D., Szeri A., A reduced model of cavitation physics for use in sonochemistry. Proc. R. Soc. Lond., 2001, vol. 457, pp. 1685-1700.

Chalmers B., Principles of Solidification. John Wiley & Sons, Inc, 1964, pp. 62-90.

Choi E. M., Yoon Y. H., Lee S., Kang H., Freezing Transition of Interfacial Water at Room Temperature under Electric Fields. Physical Review Letters, 2005, vol. 95.

Choukroun M., Grasset O., Thermodynamic model for water and high-pressure ices up to 2.2 GPa and down to the metastable domain. The Journal of chemical physics, 2007, vol. 127, pp. 1-11.

Chow R., Blindt R., Chivers R., Povey M., A study on the primary and secondary nucleation of ice by power ultrasound. Ultrasonics, 2005, vol. 43, pp. 227-230.

Chow R., Blindt R., Chivers R., Povey M., The sonocrystallisation of ice in sucrose solutions: primary and secondary nucleation. Ultrasonics, 2003, vol. 41, n° 8, pp. 595-604

Chow R., Blindt R., Kamp A., Grocutt P., Chivers R., The microscopic visualisation of the sonocrystallisation of ice using a novel ultrasonic cold stage. Ultrason. Sonochem., 2004, vol. 11, pp. 245-250.

Chu M.C., The homologous contraction of a sonoluminescing bubble. Physical Review Letters, 1996, vol. 76, n° 24, pp. 4632-4635.

DeMott P.J., Rogers D.C., Freezing nucleation rates of solution droplets measured between -30°C and -40°C in laboratory simulations of natural clouds. Journal of the Atmospheric sciences, 1989, vol. 47, pp. 1056-1064.

Dirksen J.A., Ring T.A., Fundamentals of crystallization: kinetic effects on particle size distributions and morphology. Chemical Engineering Science, 1991, vol. 46, no. 10, pp. 2389-2427.

Dolan D.H., Gupta Y.M., Nanosecond freezing of water under multiple shock wave compression: optical transmission and imaging measurement. Journal of Chemical Physics, 2004, vol. 121, pp. 9050-9057.

Dolan D.H., Gupta Y.M., Time-dependent freezing of water under dynamic compression. Chemical Physics Letters, 2003, vol. 374, pp. 608-612.

Dolan D.H., Johnson J.N., Gupta Y.M., Nanosecond freezing of water under multiple shock wave compression: continuum modelling and wave profile measurement. Journal of Chemical Physics, 2005, vol. 123, pp. 1-10

Gasteyer T.H., Sever R.R., Hunek B., Grinter N., Verdone M.L., Lyophilization system and method, US Patent Application Publication n° US 2007/0186437 A1, 2007

Gilmore R., The growth or collapse of a spherical bubble in a viscous compressible liquid, Office of Naval Research, Aeronautics library, California Institute of technology, Report n° 26-4, 1952.

Grossier R., Etude expérimentale de la ségrégation d'un liquide binaire par une bulle de cavitation acoustique, Thèse de doctorat de l'Institut National Polytechnique de Toulouse, 2006.

- Guo Z., Zhang M., Li H., Wang J., Kougoulos E.**, Effect of ultrasound on anti-solvent crystallization process. *Journal of Crystal Growth*, 2005, vol. 273, pp. 555-563.
- Hagen D.E., Anderson R.J., Kassner J.L.**, Homogeneous condensation-freezing nucleation rate measurements for small water droplets in an expansion cloud chamber. *Journal of the Atmospheric sciences*, 1981, vol. 38, pp. 1236-1243.
- Hartel R.W.**, Ice crystallization during the manufacture of ice cream. *Trends in Food Science & Technology*, 1996, vol. 71, pp. 315-321.
- Hickling R.**, Nucleation of freezing by cavity collapse and its relation to cavitation damage, *Nature*, 1965, vol. 206, pp. 915-917.
- Hickling R., Plesset M. S.**, Collapse and Rebound of a spherical Bubble in water. *The Physics of Fluids*, 1964, vol. 7, pp. 7-14.
- Hickling R.**, Transient, high pressure solidification associated with cavitation in water. *Phys. Rev. Lett.*, 1994, vol. 73, pp. 2853-2856.
- Holzfuß J., Ruggeberg M., Billo A.**, Shock wave emissions of a sonoluminescing bubble. *Physical Review Letters*, 1998, vol. 81, pp. 5434-5437.
- Hottot A.**, Etude expérimentale et modélisation de la lyophilisation des protéines bactériennes, Thèse de doctorat de l'Université Claude Bernard – Lyon I, 2005.
- Hottot A., Nakagawa K., Andrieu J.**, Effect of ultrasounds controlled nucleation on structural and morphological properties of freeze-dried mannitol solutions. *Chemical Engineering Research and Design*, 2008, vol. 86, pp. 193-200.
- Hozumi T., Saito A., Okawa S., Matsui T.**, Freezing phenomena of supercooled water under impacts of ultrasonic waves. *International Journal of Refrigeration*, 2002, vol. 25, n° 7, pp. 948-953
- Hunt J.D., Jackson K.A.**, Nucleation of solid in an undercooled liquid by cavitation. *J. Appl. Phys.*, 1996, vol. 37, pp. 254-257.
- Hunt J.D., Jackson K.A.**, Nucleation of the solid phase by cavitation in an undercooled liquid which expands on freezing. *Nature*, 1966b, vol. 211, pp. 1080-1081.
- Inada T., Zhang X., Yabe A., Kozawa Y.**, Active control of phase change from supercooled water to ice by ultrasonic vibration 1. Control of freezing temperature. *Int. J. Heat and Mass Transfer*, 2001, vol. 44, pp. 4523-4531.
- Kalichevsky M.T., Knorra D., Lillford P. J.**, Potential food applications of high-pressure effects on ice-water transitions. *Trends in Food Science & Technology*, 1995, vol. 6, n° 8, pp 253-259
- Kashchiev D., Rosmalen G.M.**, Review: Nucleation in solutions revisited. *Cryst. Res. Technol.* 2003, vol. 38, pp.555-574.
- Kim K.Y., Byun K.T., Kwak H.Y.**, Temperature and pressure fields due to collapsing bubble under ultrasound. *Chemical Engineering Journal*, 2007, vol. 132, pp. 125-135.
- Knapp R.T., Daily J.W., Hammitt F.G.**, Cavitation. McGraw-Hill, 1970, pp. 1-152.
- Kochs M., Korber C.H., Nunner B., Heschel I.**, The influence of the freezing process on vapour transport during sublimation in vacuum freeze-drying, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 1991, vol. 34, pp. 2395-2408.
- Kochs M., Korber CH., Heschel I., Nunner B.**, The influence of the freezing process on vapour transport during sublimation in vacuum freeze-drying of macroscopic samples. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 1993, vol. 36, pp. 1727-1738.
- Kordyllaa A., Krawczyka T., Tumakakab F., Schembecker G.**, Modeling ultrasound-induced nucleation during cooling crystallization. *Chemical Engineering Science*, 2009, vol. 64, n° 8, pp. 1635-1642
- Krämer B., Hübner O., Vortisch H., Wöste L., Leisner T.**, Homogeneous nucleation rates of supercooled water measured in single levitated microdroplets. *Journal of Chemical Physics*, 1999, vol. 111, pp. 6521-6527.

- Kwak H.Y., Na J.H.**, Hydrodynamic solutions for a sonoluminescing gas bubble. *Physical Review Letters*, 1996, vol. 77, n° 21, pp. 4454-4457
- Lee C.P., Wang T.G.**, The effects of pressure on the nucleation rate of an undercooled liquid. *J. Appl. Phys.*, 1992, vol. 71, pp. 5721-5723.
- Lezzi A., Prosperetti A.**, Bubble dynamics in a compressible liquid. Part 2. Second-order theory. *J. Fluid Mech.*, 1987, vol. 185, pp. 289-231.
- Li H., Li H., Guo Z., Li Y.**, The application of power ultrasound to reaction crystallization. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2006, vol. 13, pp. 359-363.
- Li H., Wang J., Bao Y., Guo Z., Zhang M.**, Rapid sonocrystallization in the salting-out process. *Journal of Crystal Growth*, 2003, vol. 247, pp. 192-198.
- Louisnard O., Gomez F., Grossier, R.**, Segregation of a liquid mixture by a radially oscillating bubble. *J. Fluid Mech.*, 2007, vol. 577, pp. 385-415.
- Margulis M.A.**, *Sonochemistry and Cavitation*, Gordon and Breach, 1995, London, pp. 1-121.
- Matula T.J.**, Inertial cavitation and single-bubble sonoluminescence. *Phil. Trans. R. Soc. Lon.*, 1999, vol. 357, pp. 225-249.
- Marin M., René F.**, *Lyophilisation*, Techniques de l'ingénieur, F3240, 2000.
- Mc Donald J.E.**, Homogeneous nucleation of supercooled water drops. *Journal of Meteorology*, 1953, vol. 10, pp. 416-433.
- Miyasaka E., Kato Y., Hagiwara M., Hirasawa I.**, Effect of ultrasonic irradiation on the number of acetylsalicylic acid crystals produced under the supersaturated condition and the ability of controlling the final crystal size via primary nucleation. *Journal of Crystal Growth*, 2006, vol. 289, pp. 324-330.
- Nakagawa K., Hottot A., Vessot S., Andrieu J.**, Influence of controlled nucleation by ultrasounds on ice morphology of frozen formulations for pharmaceutical proteins freeze-drying. *Chemical Engineering and Processing*, 2006, vol. 45, n° 9, pp. 783-791.
- Nakagawa K., Hottot A., Vessot S., Andrieu J.**, Influence of controlled nucleation by ultrasounds on ice morphology and freeze-dried cake permeability during flacon freeze-drying of pharmaceutical formulations. 15th International Drying Symposium, 2006.
- Neppiras E.A.**, Acoustic cavitation. *Physics Reports*, 1980, vol. 61, n° 3, pp. 159-251.
- Ohsaka K., Trinh E.H.**, Dynamic nucleation of ice induced by a single stable cavitation bubble. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, vol. 73, pp. 129-131.
- Otero L., Sanz P.D.**, High-Pressure Shift Freezing. Part 1. Amount of ice Instantaneously Formed in the Process, *Biotechnol. Prog.*, 2000, vol. 16, pp. 1030-1036
- Owada N.**, Highly-efficient freezing apparatus and highly-efficient freezing method, United States Patent n° US 7,237,400 B2, 2007.
- Passot S., Fonseca F., Trelea I.C., Remillieux A., Morris G.J., Marin M.**, Controlled nucleation improves the efficiency pharmaceutical proteins lyophilisation, AFSIA 2007, 2007.
- Petersen A., Rau G., Glasmacher B.**, Reduction of primary freeze-drying time by electric field induced ice nucleus formation. *Heat and Mass Transfer*, 2006, vol. 42, pp. 929-938.
- Prosperetti A., Hao Y.**, Modelling of spherical gas bubble oscillations and sonoluminescence, *Phil. Trans. R. Soc. Lon.*, 1999, vol. 357, pp. 203-223.
- Prosperetti A., Lezzi A.**, Bubble dynamics in a compressible liquid. Part 1. First-order theory. *J. Fluid Mech.*, 1986, vol. 168, pp. 457-478.
- Pruppacher H.R.**, A new look at homogeneous ice nucleation in supercooled water drops. *Journal of the Atmospheric sciences*, 1994, vol. 52, pp. 1924-1933.
- Rambhatla S., Ramot R., Bhugra C., Pikal M. J.**, Heat and Mass Transfer Scale-up Issues during Freeze Drying: II. Control and Characterization of the Degree of Supercooling. *AAPS PharmSciTech*, 2004, vol. 5.
- Ridah S.**, Shock waves in water, *J. Appl. Phys.*, 1986, vol. 64, pp. 152-158.

Ruecroft G., Hipkiss D., Ly T., Maxted N., Caims P., Sonocrystallization: The Use of Ultrasound for Improved Industrial Crystallisation. *Organic Process Research & Development*, 2005, vol. 9, pp. 923-932.

Sapriel J., Ultrasons, Techniques de l'Ingénieur, E 1910, 1994.

Sassen K., Dodd G.C., Homogeneous nucleation rate for highly supercooled cirrus cloud droplets. *American Meteorological Society*, 1988, pp. 1357-1369.

Searles J.A., Carpenter J.F., Randolph T.W., The Ice Nucleation Temperature Determines the Primary Drying Rate of Lyophilization for Samples Frozen on a Temperature-Controlled Shelf. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 2001, vol. 90, n°7.

Viisanen Y., Strey R., Reiss H., Homogeneous nucleation rates of water. *Journal of Chemical Physics*, 1993, vol. 99, pp. 4680-4692.

Virone C., Kramer H.J.M., Rosmalen G.M., Stoop A.H., Bakker T.W., Primary nucleation induced by ultrasonic cavitation. *Journal of Crystal Growth*, 2006, vol. 294, pp. 9-15.

Woo Karng S., Lee Y.P., Kim K.Y., Kwak H.Y., Implosion mechanism for a sonoluminescing gas bubble, *Journal of the Korean Physical Society*, 2003, vol. 43, pp. 135-144.

Wood G.R., Walton A.G., Homogeneous nucleation kinetics of ice from water. *Journal of Applied Physics*, 1970, vol. 41, pp. 3027-3036.

Yasui K., Alternative model of single-bubble sonoluminescence. *Physical Review*, 1997, vol. 56, n° 6, pp. 6750-6760.

Zhang X., Inada T., Tezuka A., Ultrasonic-induced nucleation of ice in water containing air bubbles. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2003, vol. 10, n° 2, pp. 71-76.

Zhang X., Inada T., Yabe A., Lu S., Kozawa Y., Active control of phase change from supercooled water to ice by ultrasonic vibration 2. Generation of ice slurries and effect of bubble nuclei. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2001, vol. 44, pp. 4533-4539.

Zheng L., Sun D.W., Innovative applications of power ultrasound during food freezing processes-a review. *Trends in Food Science & Technology*, 2006, vol. 17, n° 1, pp. 16-23.

Annexes

I Nucléation de cristaux organiques (sonocristallisation)

L'utilisation des ultrasons lors de procédés de cristallisation de molécules organiques en solution est plus répandue que pour des procédés de congélation, et fait l'objet d'applications industrielles (Miyasaka 2006, Li 2003, Li 2006, Virone 2006, Guo 2005, Rucroft 2005) dont certaines sont décrites dans le tableau 1. Les effets recherchés dans ces deux procédés sont en tous points identiques : homogénéisation de la solution par les microcourants, fragmentation de cristaux, et surtout déclenchement de la nucléation primaire homogène à des sursaturations plus faibles. Il est également admis que c'est l'onde de choc de pression causée par l'effondrement de bulles de cavitation qui est à l'origine du déclenchement.

Afin de caractériser la capacité des ultrasons à déclencher la nucléation de leurs produits, les auteurs utilisent le paramètre « temps d'induction », qui correspond au temps mis par les premiers cristaux pour apparaître. Ainsi lorsqu'une cristallisation est réalisée avec une vitesse de refroidissement constante, une diminution du temps d'induction constatée lors de l'application d'ultrasons correspond à un déclenchement plus précoce de la nucléation, à une température plus élevée donc à une sursaturation plus faible. De nombreux auteurs ont confirmé la capacité des ultrasons à déclencher la nucléation de cristaux organiques :

Virone (2006) a observé une diminution du temps d'induction de cristaux de sulfate d'aluminium de 150 à 39 minutes après application d'ultrasons.

Li (2006) a constaté une tendance identique pour la molécule d'ADCA mais a étudié les variations de temps d'induction pour plusieurs concentrations initiales de solution. Il apparaît ainsi que les différences sont d'autant plus importantes que la concentration initiale de la solution est faible. L'application des ultrasons est donc une méthode de substitution à la méthode d'ensemencement qui permet également d'initier la nucléation (secondaire dans ce dernier cas).

Rucroft (2006) indique que des différences entre les températures d'apparition des cristaux avec et sans ultrasons peuvent atteindre plusieurs dizaines de degrés dans le cas de solutions sucrées (cf. Tableau 1).

Le déclenchement de la nucléation peut aussi être utilisé pour maîtriser la taille finale des cristaux produits. Une brève application d'ultrasons va permettre de déclencher la nucléation à de faibles sursaturations, donc de produire un faible nombre de nuclei qui vont conduire à la formation de gros cristaux. A l'inverse une application continue permet la nucléation de nouveaux cristaux aux dépens de la croissance des premiers formés, ce qui conduit à la production de nombreux cristaux très fins. Ainsi, la figure 1 présente la comparaison des distributions en taille de cristaux d'hexacétate sorbitol obtenues lors de la cristallisation pour différentes

expositions aux ultrasons. La plus grande taille moyenne (700 μm) a été obtenue avec une exposition brève et la plus faible (100 μm) avec une exposition continue. La cristallisation sans ultrasons conduit à une taille moyenne intermédiaire d'environ 250 μm .

La durée d'exposition aux ultrasons est ainsi le principal paramètre étudié en cristallisation, les auteurs se contentent de choisir une puissance suffisante pour initier la nucléation. Rucroft indique qu'une puissance de 35 W/l est suffisante pour la plupart des solvants utilisés à des températures proches de la température ambiante.

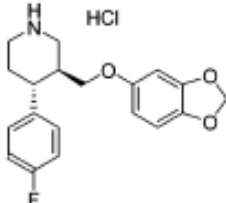
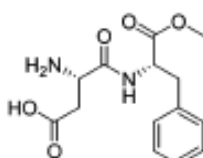
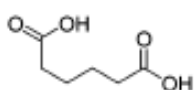
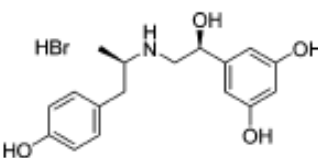
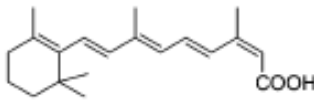
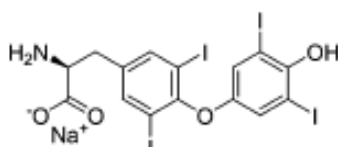
Reference	Structure / comments	Comments
10	 <p>HCl</p>	<p>GlaxoSmithkline - Paroxetine Hydrochloride IPA solvate used as an antidepressant, anti-Parkinson</p> <p>Poor crystal habit without ultrasound leading to heavily solvated mass</p> <p>Use of ultrasound (20 kHz probe) gives a superior crystal habit (monoclinic) being more readily de-solvated</p> <p>Continuous flux of fresh nuclei advantageous</p> <p>Rapid cooling in a continuous flow apparatus also of benefit (vortex mixer, Y-tube)</p>
11		<p>C³ Technology - Aspartame and various amino acids</p> <p>Superior crystal habit and particle size distribution</p>
12		<p>DuPont - Adipic acid</p> <p>Small proprietary 1 L vessel with immersed transducers</p> <p>Purer, easily handled product</p> <p>Superior particle size distribution</p> <p>Low power (<1 W/cm²) for crystal definition</p> <p>High power (>1 W/cm²) for prolific seed generation</p>
15	 <p>HBr</p>	<p>Boehringer Ingelheim - Fenoterol HBr</p> <p>Preparation of inhalable medicines - <6 μ particle size</p> <p>Continuous crystallization with microreactor</p> <p>Pass concentrated solution (695 mg/mL) through tube reactor with immiscible separating / segmenting fluid (hydrocarbon) [22 min 'travel'], treat with US, 20-60 kHz, for 14 min 'travel' [tube reactor immersed in ultrasonic bath]</p>
16		<p>Abbott Pharma - Isotretinoin (Accutane)</p> <p>Crystallization of carotenoids and retinoids</p> <p>Simple use of ultrasonic probe-in-a-beaker (250 W sonotrode, 20 kHz)</p> <p>Small PSD $d(0.5) = 58 \mu$ compared with 227 μ non-ultrasound</p>
17	 <p>Na⁺</p>	<p>Abbott - Sodium L-thyroxine and other α, β L,D-Amino acids</p> <p>Crystallization in alcohol / water mixture to achieve < 20 μ particle size</p> <p>2000 W, 20 kHz sonotrode mounted in 1000 L reactor</p> <p>Custom 24 kHz probe used in 22 L reactor</p> <p>Superior particle size distribution</p>

Tableau 1 : Exemples d'utilisation d'ultrasons dans des procédés de cristallisation industriels (d'après Rucroft 2005)

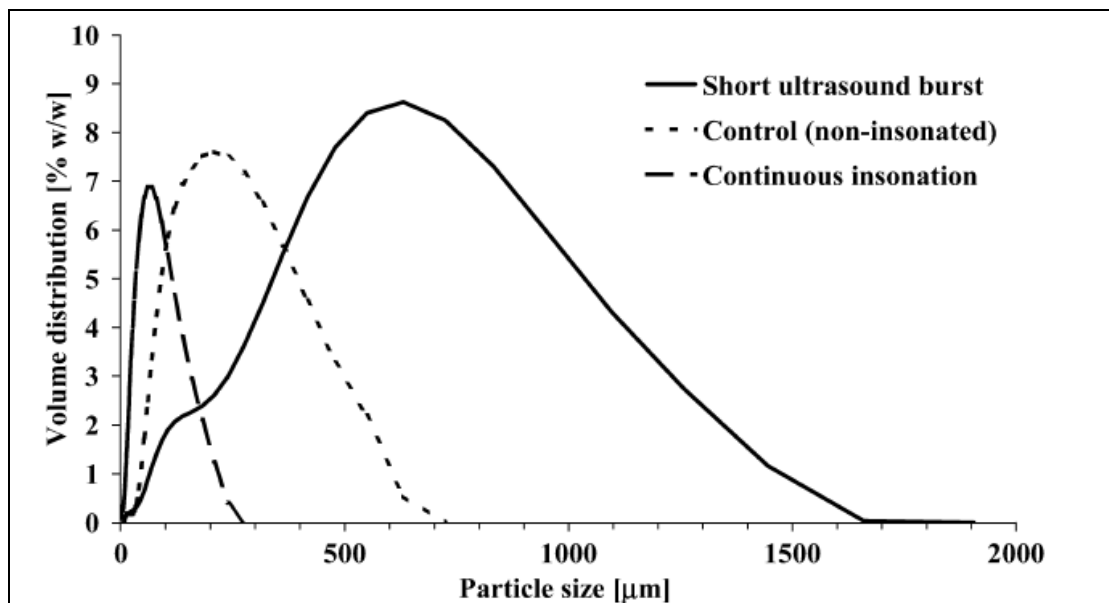


Figure 1 : Distribution en taille de cristaux d'hexacetate sorbitol pour plusieurs modes d'exposition aux ultrasons (d'après Ruecroft 2005)

Miyasaka (2006) a cependant montré que le nombre de cristaux produits est très sensible à la puissance des ultrasons. Une augmentation de la puissance de 4 à 4,5 W peut conduire à la formation d'environ jusqu'à 50 fois plus de nuclei. On vérifie également dans cette étude que l'augmentation de la durée d'exposition aux ultrasons conduit à une augmentation du nombre de nuclei formés.

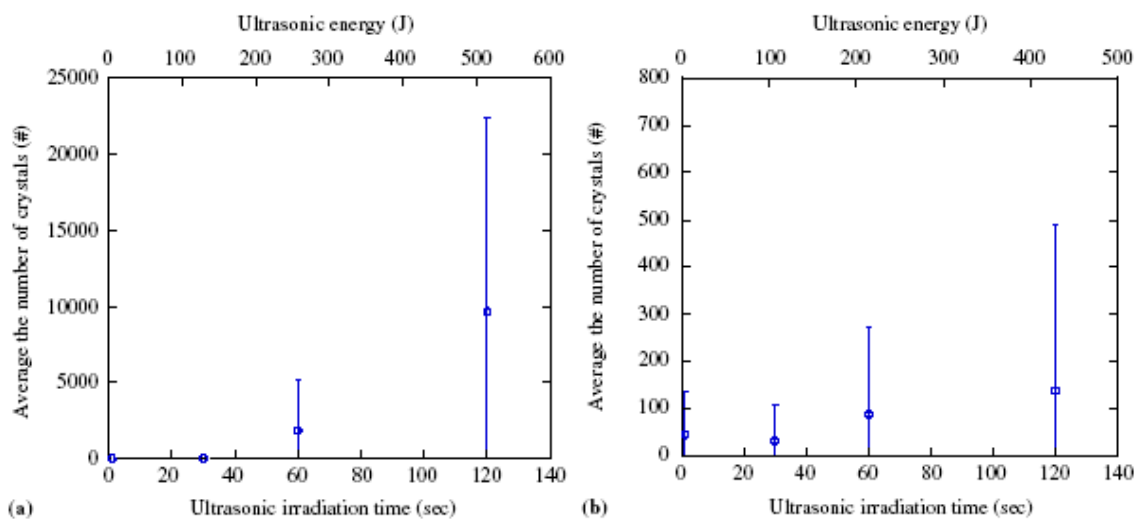


Figure 2 : Nombre de cristaux formés après nucléation primaire en fonction de la durée d'exposition : a) 4,5 W ; b) 4 W (d'après Miyasaka 2006)

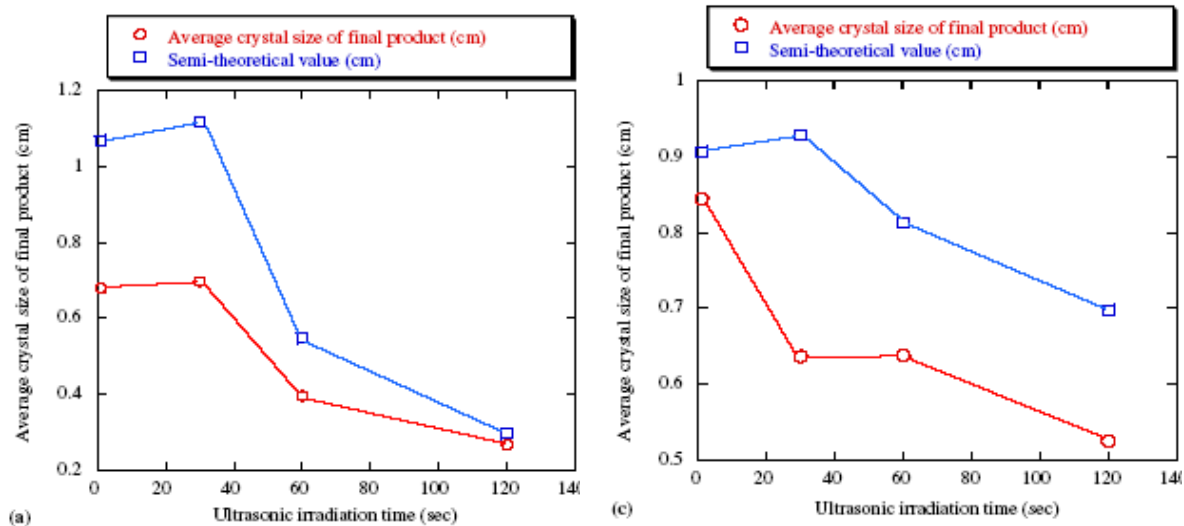


Figure 3 : Taille moyenne des cristaux finaux en fonction de la durée d'exposition : a) 4,5 W ; c) 4 W (d'après Miyasaka 2006)

II Nucléation secondaire (fragmentation)

Plusieurs études ont montré que l'application d'ultrasons à une solution contenant des cristaux de glace pouvait conduire à leur fragmentation. En effet comme tous les matériaux fragiles les cristaux vont avoir tendance à se fracturer s'ils sont soumis à des contraintes répétées, et les fragments formés permettent d'initier la nucléation secondaire. Les bulles de cavitation et les microcourants peuvent également favoriser la fragmentation mais leur présence n'est pas nécessaire.

Chow a effectué des visualisations microscopiques de la fragmentation de cristaux de glace formés dans de l'eau pure ou dans des solutions aqueuses de sucrose (Chow 2004). La figure 4a montre les cristaux de glace de forme dendritique obtenus avec de l'eau pure. Dès l'application des ultrasons des bulles de cavitation apparaissent (fig. 4b) et semblent responsables d'une fissure sur l'une des dendrites (fig. 4c). L'observation met également en évidence la fragmentation des dendrites au niveau de leurs pointes.

Les cristaux de glace formés dans une solution aqueuse de sucrose sont environ 10 fois plus fins que ceux formés dans de l'eau pure (fig. 5a). La fragmentation des cristaux est alors totale après 4s d'exposition aux ultrasons (fig. 5d).

Acton et Morris (1992) ont mesuré l'effet de la fragmentation sur la distribution en taille des cristaux de glace dans une solution de sucrose, dans l'optique de pouvoir contrôler cette distribution. A cet effet, ils ont appliqué des pulses d'ultrasons de 3 s toutes les 30 s au produit en cours de congélation et ce pendant 10 min. La distribution en taille des cristaux ainsi obtenue a été comparée à celle obtenue sans traitement par ultrasons (fig. 6). On constate qu'il reste seulement 32 % des cristaux dont la taille est supérieure à 50 μm alors que cette population représentait 77 % de la population totale sans traitement. De plus la population des cristaux après le traitement est beaucoup moins dispersée.

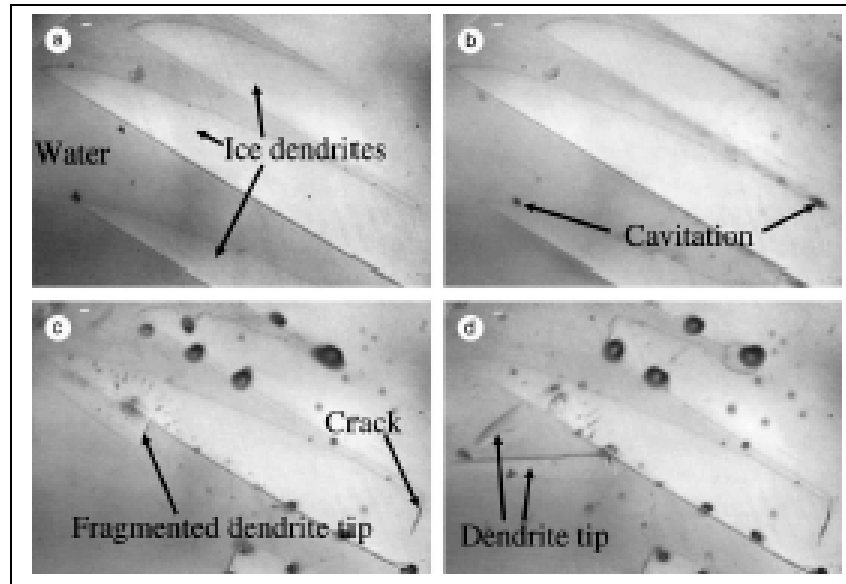


Figure 4 : Visualisation microscopique de la fragmentation de cristaux de glace dans de l'eau (largeur d'une image 0,96 mm) (d'après Chow 2004)

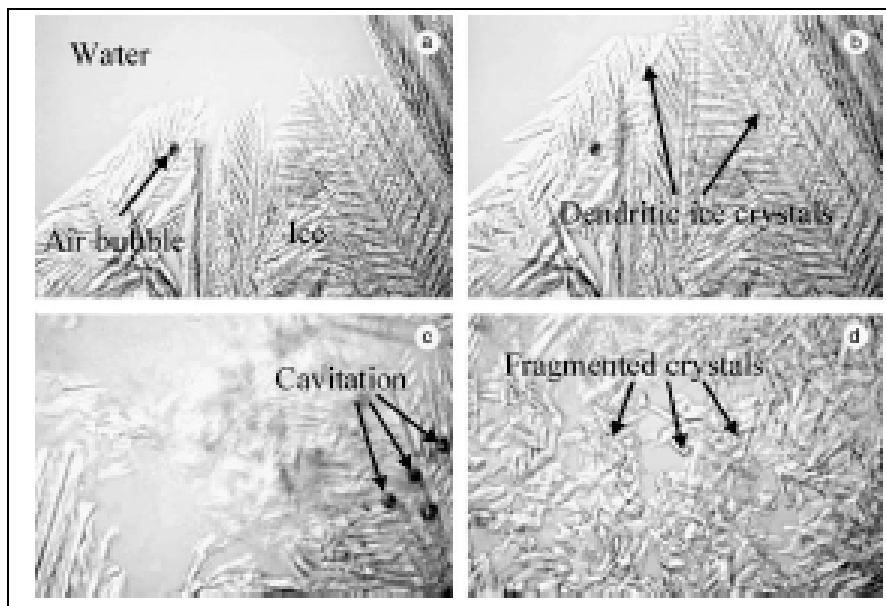


Figure 5 : Visualisation microscopique de la fragmentation de cristaux de glace dans une solution de sucrose (largeur d'une image 0,92 mm) (d'après Chow 2004)

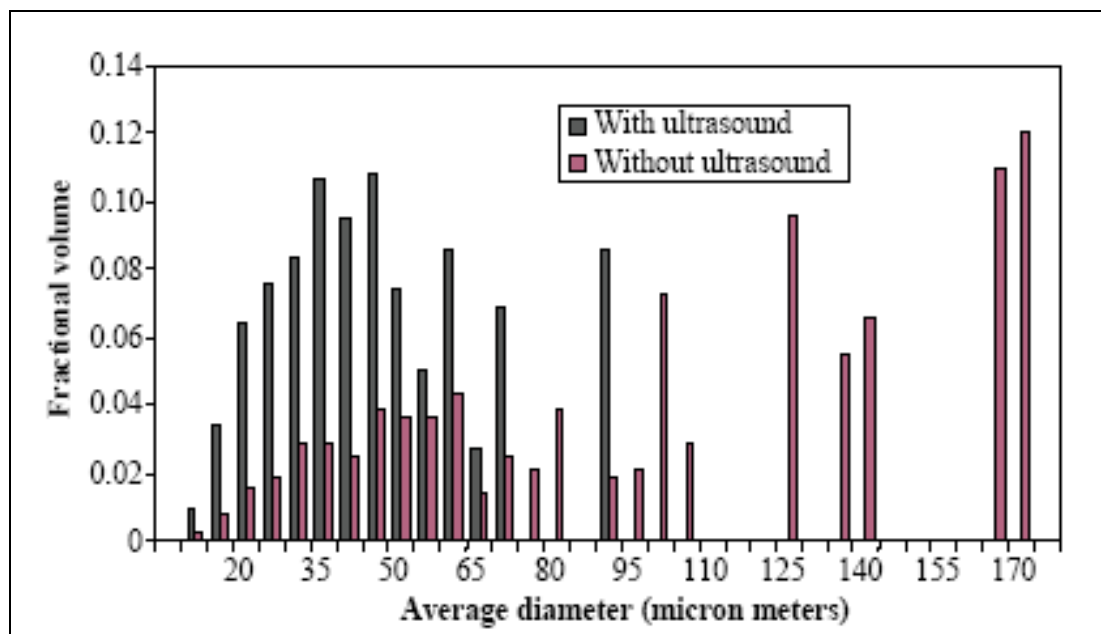


Figure 6 : Action des ultrasons sur la distribution en taille des cristaux dans une solution de sucrose (d'après Acton 1992)

III Choix des modèles pour la prédiction de la circularité et de la dispersion de la taille des cristaux

En se basant sur la figure 7, le modèle qui a été jugé être le plus pertinent pour décrire la circularité dans le plan transversal est un modèle à 4 coefficients : E0, ET, EP, ETP. La suppression du coefficient ETP, dont la valeur est légèrement inférieure à son intervalle de confiance et pouvant donc être considéré comme non significatif, conduit à une forte diminution des indicateurs de la qualité du modèle et n'a par conséquent pas été retenue. La qualité de l'ajustement est nettement moins bonne que celle obtenue avec le modèle décrivant la taille moyenne des cristaux ($R_{adj}^2 = 0.38$). Le coefficient ETP est nécessaire pour décrire la réponse dans le plan de coupe longitudinal (fig. 8) et permet d'obtenir des critères de qualité du modèle bien supérieurs ($R_{adj}^2 = 0.87$).

Concernant le modèle décrivant la dispersion de la taille des cristaux, les modèles retenus pour des plans de coupe transversaux et longitudinaux sont comprennent respectivement 5 et 4 coefficients (fig. 9 et 10). Dans le plan transversal la variance estimée par l'ANOVA est supérieure d'un facteur 4 à la variance expérimentale, ce qui résulte d'un certain manque d'ajustement du modèle ($R_{adj}^2 = 0.52$) et/ou d'une sous-estimation de la variance expérimentale. Par conséquent, de nombreux résidus, normés avec cette variance donc surestimés, paraissent hors de l'intervalle de confiance. Dans le plan longitudinal les deux variances sont du même ordre de grandeur.

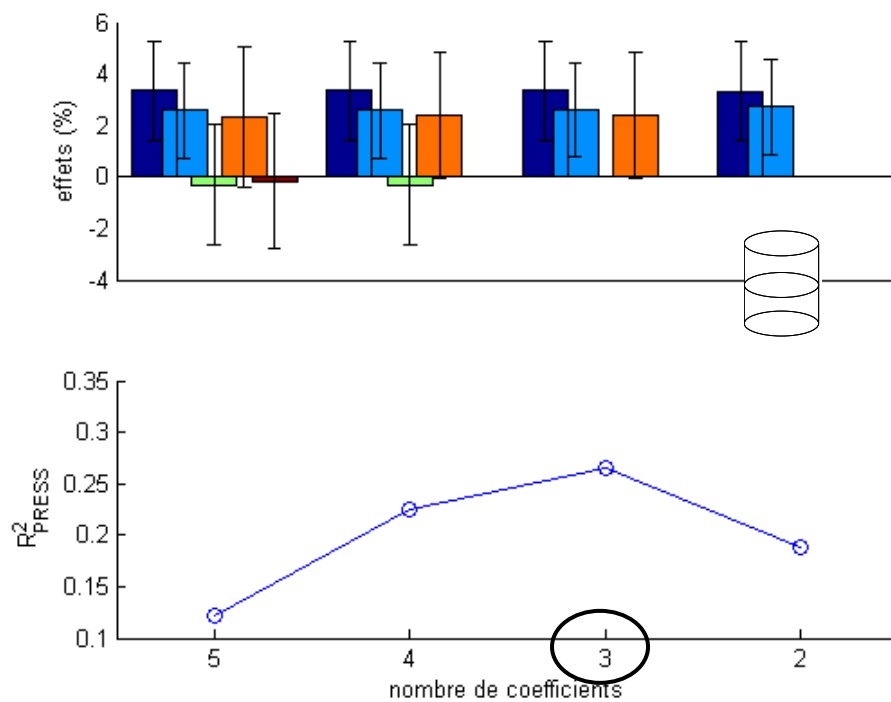


Figure 7 : Sélection du modèle : circularité des cristaux dans le plan transversal

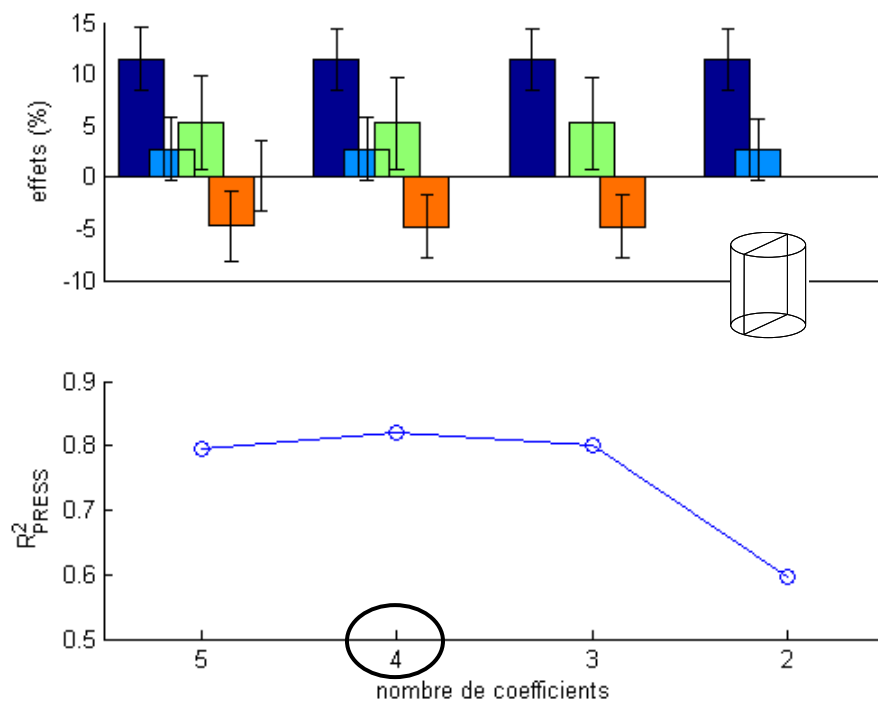


Figure 8 : Sélection du modèle : circularité des cristaux dans le plan longitudinal

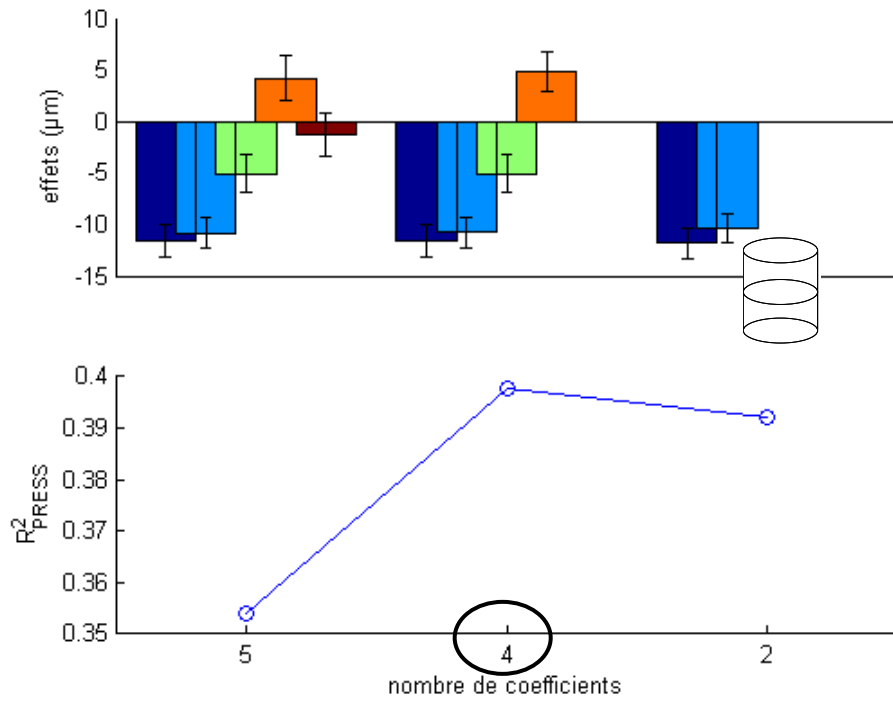


Figure 9 : Sélection du modèle : homogénéité de la taille des cristaux dans le plan transversal

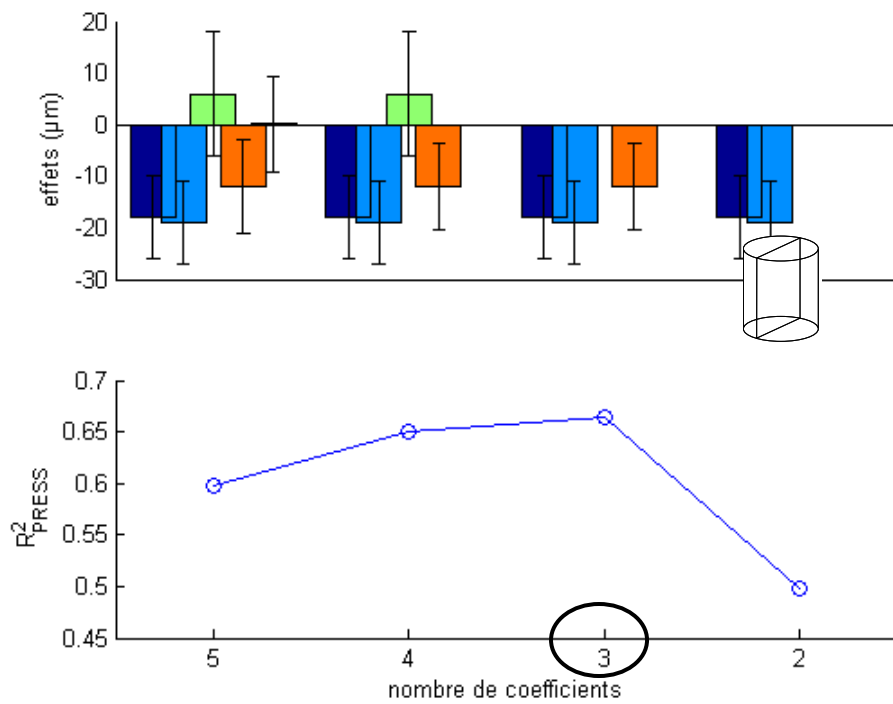


Figure 10 : Sélection du modèle : homogénéité de la taille des cristaux dans le plan longitudinal

IV Etude des surfaces de réponse

IV.1 Coupes transversales : tableau de mesures

ΔT	P	L (μm)	C (%)	ΔL (μm)
-1	-1	267	68	118
		259	67	87
		309	63	134
		270	64	84
		273	63	80
-1	1	210	66	66
		242	71	102
		228	62	93
		239	64	97
		239	65	100
1	-1	236	67	84
		250	79	76
		251	78	82
		242	76	73
1	1	194	72	54
		198	79	53
		168	68	45
		164	80	46
		205	69	51
-1,56	0	264	72	73
		276	71	85
1,56	0	180	75	62
		151	77	78
0	1,56	142	82	31
		147	78	49
0	-1,56	304	60	91
		306	66	90
		297	48	70
0	0	218	71	61
		255	66	63
		235	72	76
		253	59	85
		224	71	65

Tableau 2 : Résultats des mesures pour les coupes transversales

IV.2 Coupes longitudinales : tableau de mesures

ΔT	P	L (μm)	C (%)	ΔL (μm)
-1	-1	289	53	137
		276	59	133
-1	1	239	46	71
		232	45	92
1	-1	200	62	63
		212	65	85
1	1	165	72	45
		163	76	44
-1,56	0	436	28	97
		439	33	104
1,56	0	196	70	72
		171	75	51
0	1,56	188	70	93
		185	72	73
0	-1,56	258	57	156
		268	54	119
0	0	281	55	107
		238	65	120
		208	71	87
		220	64	91
		212	62	124

Tableau 3 : Résultats des mesures pour les coupes longitudinales

IV.3 Performances statistiques des modèles

		transversales	longitudinales
Taille moyenne	σ	17	30
	$\hat{\sigma}$	21	35
	R^2	0,81	0,83
	R^2_{adj}	0,80	0,81
	R^2_{PRESS}	0,77	0,74
	AIC	202	153
	p	3	4
Circularité	σ	5	6
	$\hat{\sigma}$	6	5
	R^2	0,44	0,89
	R^2_{adj}	0,38	0,87
	R^2_{PRESS}	0,27	0,82
	AIC	121	72
	p	4	5
Homogénéité en taille	σ	4	16
	$\hat{\sigma}$	15	17
	R^2	0,58	0,79
	R^2_{adj}	0,52	0,75
	R^2_{PRESS}	0,40	0,66
	AIC	185	121
	p	5	4

Tableau 4 : Performances statistiques des modèles

V Exemple de modèle de sonocrystallisation en solution : Virone

Le seul modèle calculant une cinétique de sono-nucléation a été proposé par Virone (2006) dans le cas de la cristallisation de cristaux de sulfate d'aluminium en solution dans l'eau avec une onde de pression acoustique de fréquence égale à 21 kHz et de 3,2 bar d'amplitude.

V.1 Calcul du champ de pression autour d'une bulle

Connaissant l'amplitude de l'onde de pression acoustique appliquée, le profil de pression autour d'une bulle lors de son effondrement est dans un premier temps calculé à partir des équations de Rayleigh-Plesset et de Tait. Le profil calculé par l'auteur autour d'une bulle de 4 μm de rayon initial avec l'hypothèse d'une vitesse initiale à la paroi de 11200 m.s^{-1} est représenté figure 11. Il indique que la pression redevient égale à la pression atmosphérique à une distance de 315 μm du centre de la bulle.

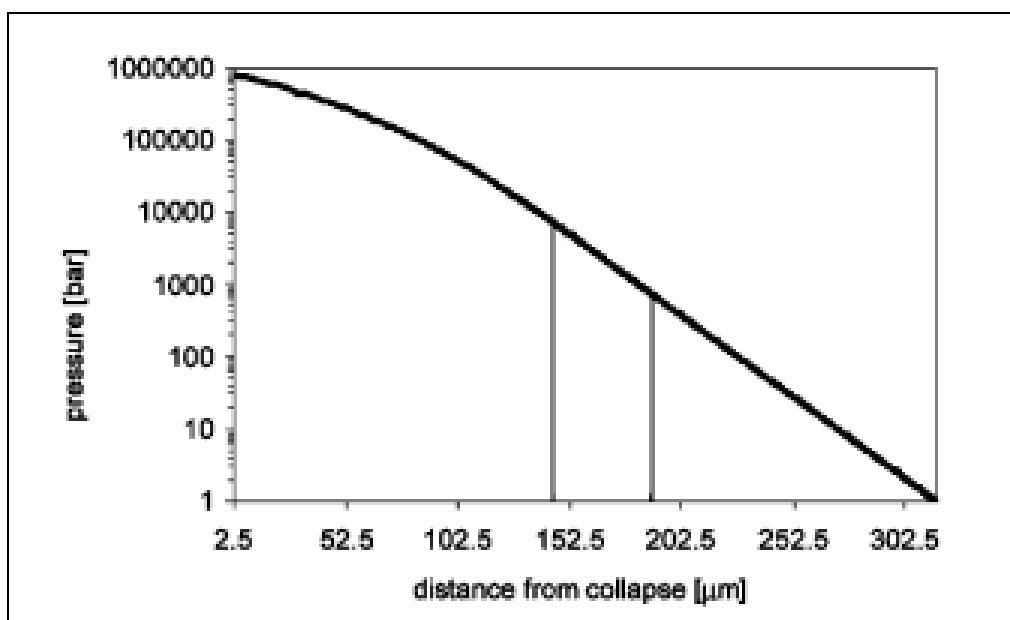


Figure 11 : Profil de pression dans le liquide consécutif à l'effondrement d'une bulle de cavitation (d'après Virone 2006)

V.2 Calcul du taux de nucléation en fonction de la pression

Un modèle de nucléation homogène à des pressions élevées permet ensuite de calculer la vitesse de nucléation en fonction de la pression.

Le cinétique de nucléation de la nucléation primaire homogène J ($\text{Nb.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$) est donnée par la relation suivante :

$$J = A \exp\left(\frac{-16\pi\gamma_{sl}^3}{3kT\rho_c^2\Delta\mu^2}\right) \quad (73)$$

dans laquelle

A représente le facteur préexponentiel dont l'expression dépend du mécanisme de croissance cristalline limitant,

ρ_c la masse volumique du cristal,

γ_{sl} l'énergie interfaciale entre le cristal et la solution,

$\Delta\mu = \mu_s - \mu_c$ la force motrice qui est la différence de potentiel chimique entre le soluté en solution et la phase cristalline.

L'augmentation de la sursaturation $\sigma_0 = (C - C^*)/C^*$ ainsi que de la pression P contribue à accroître la différence de potentiel chimique d'une quantité : $\Delta\mu = \Delta\mu(1 + \sigma_0) + \Delta\mu(P)$, de sorte que l'expression du terme de pression devient alors :

$$\Delta\mu(P) = \Delta\mu(P_0) + \int_{P_0}^P \left(\overline{\rho_s^{-1}}(P) - \rho_c^{-1}(P) \right) dP \quad (74)$$

où ρ_s représente la masse volumique de la solution

En considérant que la différence $\overline{\rho_s^{-1}}(P) - \rho_c^{-1}(P)$ ne dépend pas de la pression, à température et composition constantes, et après intégration de l'expression précédente, l'équation (73) devient finalement :

$$J = A \exp\left(\frac{-16\pi v_c^2 \sigma_{sl}^3}{3kT \left[\Delta\mu(P_0) + \left(\overline{\rho_s^{-1}} - \rho_c^{-1} \right) (P - P_0) \right]^2}\right) \quad (75)$$

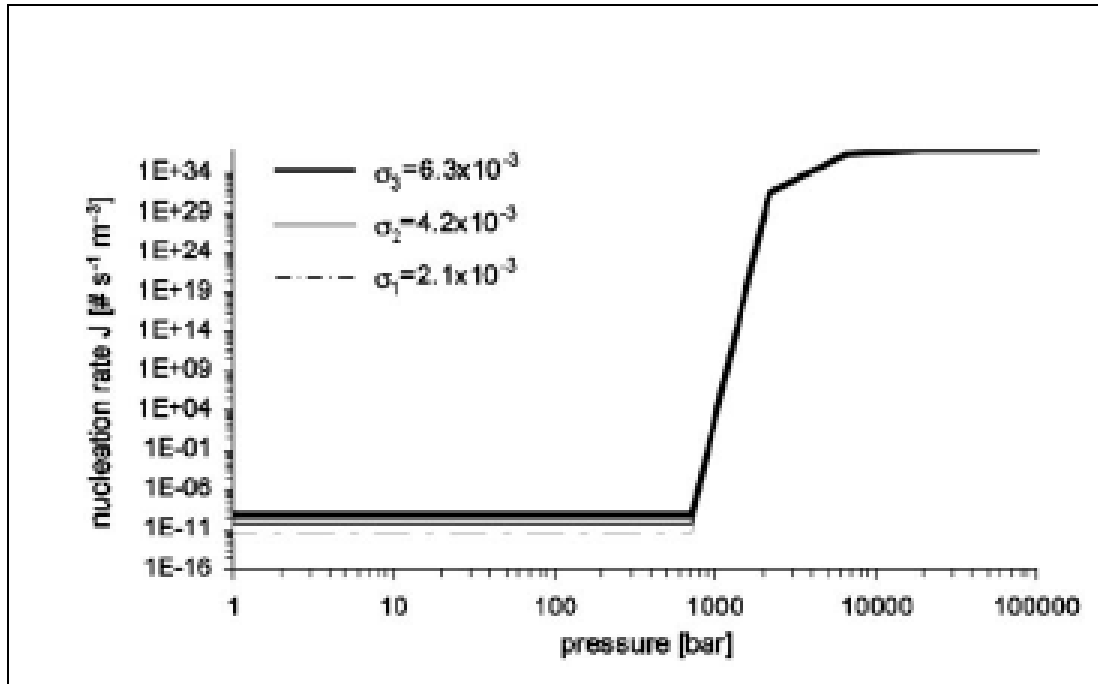


Figure 12 : Vitesse de nucléation en fonction de la pression pour plusieurs sursaturations initiales (d'après Virone 2006)

Les résultats de ce modèle sont présentés sur la figure 12. On observe qu'à des pressions inférieures à 750 bar la cinétique de nucléation est sensiblement constante, puis qu'elle augmente considérablement avec la pression jusqu'à des pressions de 2000 bar. L'augmentation est ensuite moins franche jusqu'à la limite de validité du modèle qui se situe autour de 7000 bar. La cinétique de nucléation est supposée constante au delà de cette limite.

V.3 Calcul du nombre de nuclei formés

Le nombre de nuclei formés autour d'une bulle de cavitation N_B se calcule à partir du champ de pression autour de la bulle et de l'équation de cinétique de nucléation en fonction de la pression :

$$N_B = \sum_i \Delta V_{active,i} J_i(P_i) \Delta t_i \quad (76)$$

où $\Delta V_{active,i}$ est l'élément de volume autour d'une bulle où règne une pression P_i engendrée par l'onde de choc pendant une durée Δt_i et conduisant à une vitesse de nucléation J_i .

Le nombre de nuclei formés N est proportionnel au nombre de bulles qui entrent en cavitation B :

$$N = BN_B \quad (77)$$

Après calculs l'auteur donne une valeur de N_B égale à $1,25 \cdot 10^{13}$ mais il faut noter que les valeurs calculés ne coïncident pas avec les valeurs expérimentales, probablement parce que le nombre de bulles B n'est pas connu mais estimé.

VI Notions de base sur les plans d'expérience

VI.1 Intérêt des plans d'expérience : exemple de la pesée

On cherche à déterminer la masse de 3 objets O1, O2, O3 à l'aide d'une balance Roberval avec la meilleure précision possible tout en effectuant un minimum de manipulations.

Il est nécessaire d'effectuer au moins une pesée par objet de faire le zéro (en l'absence d'objet sur la balance l'aiguille n'indique pas forcément zéro) soit 4 expériences.

Le résultat y_i de la $i^{\text{ème}}$ expérience peut être modélisé par :

$$y_i = \eta_i + e_i$$

η_i est la valeur vraie et e_i l'erreur de mesure assimilée à une variable aléatoire $E(e_i) = 0$.

On suppose que la valeur de l'erreur est constante dans tout le domaine de mesure :

$$\text{var}(e_i) = \sigma^2$$

Les erreurs expérimentales ne sont pas liées entre elles. L'erreur expérimentale de l'expérience i n'influence pas celle de l'expérience j : $\text{var}(y_i + y_j) = \text{var}(y_i) + \text{var}(y_j)$

On notera b_i l'estimation de la masse de l'objet i (b_0 correspond au décalage du zéro)

Stratégie 1 : les objets sont pesés 1 par 1

Pesée	Objets sur la balance	ζ			Résultat lu
1	Aucun	0	0	0	y_1
2	Objet 1	1	0	0	y_2
3	Objet 2	0	1	0	y_3
4	Objet 3	0	0	1	y_4

Tableau 5 : Exemple de la pesée : stratégie 1

On forme la matrice d'expérience $\zeta = x_{ij}$ telle que :

$x_{ij} = 0$ si l'objet O_j n'est pas sur la balance et $x_{ij} = 1$ si l'objet O_j est sur la balance

On a ainsi :

$$b_j = y_{i+1} - y_i \quad j = 1, 2, 3$$

$$b_0 = y_1$$

Et

$$\begin{aligned} \text{var}(b_j) &= \text{var}(y_{i+1} - y_i) \\ &= \text{var}(y_{i+1}) + \text{var}(y_i) \\ &= \sigma^2 + \sigma^2 \end{aligned}$$

$$\boxed{\text{var}(b_j) = 2\sigma^2}$$

Stratégie 2 : les objets sont pesés 2 par 2

Pesée	ζ			Résultat lu
1	0	0	0	y_1
2	1	1	0	y_2
3	1	0	1	y_3
4	0	1	1	y_4

Tableau 6 : Exemple de la pesée : stratégie 2

$$b_1 = (y_2 + y_3 - y_1 - y_4)/2$$

$$b_2 = (y_2 - y_3 - y_1 + y_4)/2$$

$$b_3 = (-y_2 + y_3 - y_1 + y_4)/2$$

$$\text{var}(b_1) = [\text{var}(y_2 + y_3 - y_1 - y_4)/2]$$

$$= [\text{var}(y_2 + y_3 - y_1 - y_4)]/2^2$$

$$= 4\sigma^2 / 4$$

$$\boxed{\text{var}(b_1) = \sigma^2}$$

Avec le même nombre d'expériences on multiplie par deux la qualité de la mesure !

Stratégie 3 : les objets sont pesés 3 par 3

On utilise à présent les deux plateaux de la balance. Les termes de la matrice d'expérience peuvent donc prendre une valeur supplémentaire tel que :

$x_{ij} = 0$ si l'objet O_j n'est pas sur la balance et $x_{ij} = +1$ si l'objet O_j est sur le plateau de droite et $x_{ij} = -1$ s'il est sur le plateau de gauche.

Pesée	ζ			Résultat lu
1	-1	-1	-1	y_1
2	+1	-1	-1	y_2
3	-1	+1	-1	y_3
4	-1	-1	+1	y_4

Tableau 7 : Exemple de la pesée : stratégie 3

$$b_1 = (y_2 - y_1) / 2$$

$$b_2 = (y_3 - y_1) / 2$$

$$b_3 = (y_4 - y_1) / 2$$

$$\text{var}(b_1) = 2\sigma^2 / 4$$

$$\boxed{\text{var}(b_1) = \sigma^2 / 2}$$

La précision est encore multipliée par deux.

Stratégie 4

On effectue les mêmes pesées que lors de la stratégie 3 sauf que l'on va placer tous les objets sur le plateau de droite lors de la 1^{ère} pesée au lieu de les placer tous sur celui de gauche.

Pesée	ζ			Résultat lu
1	+1	+1	+1	y_1
2	+1	-1	-1	y_2
3	-1	+1	-1	y_3
4	-1	-1	+1	y_4

Tableau 8 : Exemple de la pesée : stratégie 4

$$b_0 = (y_1 + y_2 + y_3 + y_4) / 4$$

$$b_1 = (y_1 + y_2 - y_3 - y_4) / 4$$

$$b_2 = (y_1 - y_2 + y_3 - y_4) / 4$$

$$b_3 = (y_1 - y_2 - y_3 + y_4) / 4$$

$$\text{var}(b_1) = 4\sigma^2 / 16$$

$$\boxed{\text{var}(b_1) = \sigma^2 / 4}$$

La variance obtenue est la variance minimale que l'on peut obtenir pour 4 pesées car selon l'inégalité de Cauchy-Schwartz, pour n expériences :

$$\mathbf{y} = \mathbf{X}\mathbf{a} + \boldsymbol{\varepsilon} \quad (11)$$

$\boldsymbol{\varepsilon}$ est l'erreur du modèle, qui regroupe :

le manque d'ajustement (*lack of fit*) : le fait que le modèle choisi est différent du modèle réel qui régit le phénomène étudié.

les erreurs expérimentales : prise en compte de la nature aléatoire de la réponse, de la dispersion des résultats.

La méthode des moindres carrés consiste à chercher la meilleure estimation des paramètres \mathbf{a} , notée $\hat{\mathbf{a}}$, en minimisant la quantité $S = \sum_i \varepsilon_i^2$, avec les hypothèses

suivantes :

$E(\boldsymbol{\varepsilon}) = \mathbf{0}$: en moyenne le modèle est bien spécifié ;

$\text{Var}(\boldsymbol{\varepsilon}) = \sigma_\varepsilon^2$: la variance de l'erreur est constante (homoscédasticité) ;

$\text{Cov}(\varepsilon_i, \varepsilon_j) = 0$: les erreurs sont non corrélées ;

$\text{Cov}(\boldsymbol{\varepsilon}, \mathbf{X}) = \mathbf{0}$: l'erreur est indépendante de la variable explicative ;

$\boldsymbol{\varepsilon} \equiv \text{Normale}(0, \sigma_\varepsilon^2)$: l'erreur est distribuée suivant une loi Normale de moyenne 0 et de variance σ_ε^2 .

$$\begin{aligned} S &= \sum_i \varepsilon_i^2 = \|\mathbf{y} - \mathbf{X}\mathbf{a}\|^2 \\ &= (\mathbf{y} - \mathbf{X}\mathbf{a})'(\mathbf{y} - \mathbf{X}\mathbf{a}) \\ &= \mathbf{y}\mathbf{y}' - 2\mathbf{a}'\mathbf{X}'\mathbf{y} + \mathbf{a}'\mathbf{X}\mathbf{X}'\mathbf{a} \end{aligned}$$

Minimiser S revient à trouver $\hat{\mathbf{a}}$ tel que :

$$\begin{aligned} \frac{\partial S}{\partial \mathbf{a}} &= -2\mathbf{X}'\mathbf{y} + 2\mathbf{X}'\mathbf{X}\hat{\mathbf{a}} = \mathbf{0} \\ \mathbf{X}'\mathbf{y} &= \mathbf{X}'\mathbf{X}\hat{\mathbf{a}} \end{aligned}$$

Si $\mathbf{X}'\mathbf{X}$ est non singulière alors :

$$\boxed{\hat{\mathbf{a}} = (\mathbf{X}'\mathbf{X})^{-1}\mathbf{X}'\mathbf{y}} \quad (12)$$

Les valeurs prédites de y ont pour expression :

$$\boxed{\hat{\mathbf{y}} = \mathbf{X}\hat{\mathbf{a}} = \mathbf{X}(\mathbf{X}'\mathbf{X})^{-1}\mathbf{X}'\mathbf{y} = \mathbf{H}\mathbf{y}} \quad (13)$$

où :

$$\boxed{\mathbf{H} = \mathbf{X}(\mathbf{X}'\mathbf{X})^{-1}\mathbf{X}'} \quad (14)$$

est appelée "*hat matrix*" (elle met un chapeau à y)

On note :

$$\hat{\boldsymbol{\varepsilon}} = \mathbf{y} - \hat{\mathbf{y}} = (\mathbf{I} - \mathbf{H})\mathbf{y} \quad (15)$$

le vecteur des résidus

Propriétés

Espérance des paramètres estimés

$$\begin{aligned} E(\hat{\mathbf{a}}) &= E[(\mathbf{X}'\mathbf{X})^{-1}\mathbf{X}'\mathbf{y}] \\ &= E[(\mathbf{X}'\mathbf{X})^{-1}\mathbf{X}'(\mathbf{X}\mathbf{a} + \boldsymbol{\varepsilon})] \\ &= \mathbf{a} + E[(\mathbf{X}'\mathbf{X})^{-1}\mathbf{X}'\boldsymbol{\varepsilon}] \\ &= \mathbf{a} + (\mathbf{X}'\mathbf{X})^{-1}\mathbf{X}'E(\boldsymbol{\varepsilon}) \\ &\quad \boxed{E(\hat{\mathbf{a}}) = \mathbf{a}} \end{aligned} \quad (16)$$

Donc $\hat{\mathbf{a}}$ est sans biais. De plus, on montre que $\hat{\mathbf{a}}$ est BLUE, c'est-à-dire qu'il n'existe pas d'estimateur linéaire sans biais de variance plus petite.

Variance des paramètres du modèle estimés

$$\begin{aligned} \text{Var}(\hat{\mathbf{a}}) &= \text{Var}[(\mathbf{X}'\mathbf{X})^{-1}\mathbf{X}'\mathbf{y}] \\ &= (\mathbf{X}'\mathbf{X})^{-1}\mathbf{X}'\text{Var}(\mathbf{y})\mathbf{X}(\mathbf{X}'\mathbf{X})^{-1} \\ &= (\mathbf{X}'\mathbf{X})^{-1}\sigma_{\varepsilon}^2 \\ &\quad \boxed{\text{Var}(\hat{\mathbf{a}}) = \mathbf{C}\sigma_{\varepsilon}^2} \end{aligned} \quad (17)$$

$\mathbf{C} = (\mathbf{X}'\mathbf{X})^{-1}$ est appelée matrice de dispersion

Variance de l'estimation de la réponse

$$\begin{aligned} \text{Var}(\hat{\mathbf{y}}) &= \text{Var}(\mathbf{H}\mathbf{y}) \\ &= \mathbf{H}^2\sigma_{\varepsilon}^2 \\ &\quad \boxed{\text{Var}(\hat{\mathbf{y}}) = \mathbf{H}\sigma_{\varepsilon}^2} \end{aligned} \quad (18)$$

Variance des résidus

$$\begin{aligned} \text{Var}(\hat{\boldsymbol{\epsilon}}) &= \text{Var}[(\mathbf{I} - \mathbf{H})\mathbf{y}] \\ &= (\mathbf{I} - \mathbf{H})^2 \sigma_{\epsilon}^2 \\ \boxed{\text{Var}(\hat{\boldsymbol{\epsilon}}) &= (\mathbf{I} - \mathbf{H})\sigma_{\epsilon}^2} \end{aligned} \tag{19}$$

L'erreur de détermination commise sur les coefficients de la régression ainsi que sur la réponse dépend de la variance expérimentale et de la matrice \mathbf{X} . Le choix du plan d'expérience à mettre en œuvre est donc capital.

Choix de la matrice d'expérience

Suivant les objectifs de l'étude, les meilleurs emplacements des points expérimentaux dans le domaine d'étude ne sont pas les mêmes. En effet, la disposition optimale des points expérimentaux dépend de plusieurs choix effectués par l'expérimentateur, choix qui dépendent eux-mêmes des caractéristiques de l'étude et des objectifs à atteindre. Ces choix dépendent d'abord du domaine d'étude et du modèle a priori retenus par l'expérimentateur. Ils dépendent ensuite d'un critère d'optimalité.

Les principaux critères d'optimalité sont les suivants :

Critère de O-optimalité

La matrice de calcul \mathbf{X} est une matrice orthogonale d'Hadamard. Il en résulte que la matrice \mathbf{C} est une matrice diagonale. Seuls les termes diagonaux de cette matrice sont différents de zéro et l'on démontre que ces termes diagonaux sont positifs et minimaux. La variance des coefficients est donc, à coup sûr, la plus faible possible.

Si la sous-matrice obtenue en retirant la première ligne et la première colonne de la matrice \mathbf{C} est diagonale, le critère de presque orthogonalité est respecté.

Critère de D-optimalité

Si l'on veut la plus petite variance possible sur l'ensemble des coefficients, il faut que les termes diagonaux de la matrice de dispersion soient eux-mêmes les plus petits possibles. On obtient ce résultat en maximisant le déterminant de la matrice $\mathbf{X}'\mathbf{X}$. Le critère correspondant s'appelle le critère de D-optimalité.

Critère de A-optimalité

La somme des variances des coefficients peut être minimisée. Dans ce cas, on parle de critère de A-optimalité. Un plan est A-optimal si la position des points expérimentaux minimise la trace de la matrice C.

Critère de G-optimalité

Parmi les variances des coefficients, il y en a une qui est plus grande que toutes les autres. On peut souhaiter que cette forte variance soit la plus faible possible. Le critère correspondant s'appelle le critère de G-optimalité.

Critère d'isovariance par rotation

On désire que les réponses calculées avec le modèle issu du plan d'expériences aient une erreur de prévision identique pour des points situés à la même distance du centre du domaine d'étude. Dans ce cas on parle de plan isovariant par rotation (rotatable).

On remarquera que ces critères conduisent à des qualités de modélisation différentes. Certains privilégient une bonne précision sur les coefficients du modèle, d'autres assurent une répartition homogène de l'erreur de prévision.

Evaluation de la régression

Evaluation globale

Analyse de la variance (ANOVA) et coefficient de corrélation

On montre que la variance peut se décomposer selon l'équation suivante :

$$\sum_i (y_i - \bar{y})^2 = \sum_i (\hat{y}_i - \bar{y})^2 + \sum_i (y_i - \hat{y}_i)^2 \quad (20)$$

$$SST = SSM + SSR$$

SST est la variabilité totale égale à la somme de la variabilité expliquée par la modèle (*SSM*) et de la variabilité non expliquée ou variabilité résiduelle (*SSR*).

Le tableau d'analyse de la variance se présente sous la forme suivante :

Pesée	Somme des carrés	d.d.l.	Carré moyen
Modèle	<i>SSM</i>	p	<i>MSM=SSM/p</i>
Résiduel	<i>SSR</i>	n-p-1	<i>MSR=SSR/(n-p-1)</i>
Total	<i>SST</i>	n-1	

Tableau 9: Tableau d'ANOVA

MSR est une estimation de la variance de l'erreur :

$$\hat{\sigma}_\varepsilon^2 = MSR \quad (21)$$

Le coefficient de détermination est un indicateur de la qualité du modèle :

$$R^2 = \frac{SSM}{SST} = 1 - \frac{SSR}{SST} \quad (22)$$

Il représente la part de la variance expliquée par le modèle.

Ce coefficient étant calculé avec un échantillon, il est soumis à une certaine variabilité.

Le test d'hypothèses associé à l'évaluation globale du modèle est le test de Fischer :

$$\begin{cases} H_0 : a_1 = a_2 = \dots = a_p = 0 \text{ soit } (R^2 = 0) \\ H_1 : \exists i / a_i \neq 0 \text{ soit } (R^2 > 0) \end{cases}$$

On utilise l'indicateur

$$F = \frac{MSM}{MSR} = \frac{R^2 / p}{(1 - R^2) / (n - p - 1)} \quad (23)$$

qui suit une loi de Fischer avec p et $n - p - 1$ degrés de liberté notée $Fischer(p, n - p - 1)$ pour calculer la p-value $\alpha' = P[Fischer(p, n - p - 1) > F]$.

H_0 est rejetée au risque α si et seulement si $\alpha' < \alpha$.

Autres critères

Coefficient de corrélation ajusté

Le coefficient de corrélation R^2 augmentant de manière mécanique avec le nombre de variables, il est plus pertinent d'utiliser le coefficient de corrélation ajusté, noté R_{adj}^2 , qui tient compte des degrés de liberté, donc du nombre de variables introduites dans le modèle. Ainsi :

$$R_{adj}^2 = 1 - \frac{SSR / (n - p - 1)}{SST / (n - 1)} \quad (24)$$

Soit en fonction de R^2

$$R_{adj}^2 = 1 - \frac{n - 1}{n - p - 1} (1 - R^2) \quad (25)$$

Si le principe est sain, on se rend compte dans la pratique que ce critère est trop permissif car l'effet contraignant de q n'est pas assez fort dans la formulation de R_{adj}^2 .

Ce critère favorise donc lui aussi les solutions comportant un grand nombre de variables.

Critère AIC

Ce critère est fondé sur la même idée : mettre en balance la précision du modèle avec le nombre de ses variables. Avec le critère Akaike (AIC), la meilleure régression minimise la quantité suivante :

$$AIC = n \ln \frac{SSR}{n} + 2(p+1) \quad (26)$$

PRESS

Pour avoir une estimation honnête des performances de prédiction il ne faut pas que l'observation i participe à la construction du modèle lorsqu'on veut prédire sa valeur de l'endogène. Elle intervient ainsi comme une observation supplémentaire. On déduit alors un indicateur similaire au SSR que l'on appelle $PRESS$ (Predicted Residual Sum of Squares) :

$$PRESS = \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i(-i))^2 \quad (27)$$

Où $\hat{y}_i(-i)$ est la prédiction de la valeur de l'endogène pour l'observation i utilisée en donnée supplémentaire dans la régression numéro i .

Ainsi :

$$R_{PRESS}^2 = 1 - \frac{PRESS}{SST} \quad (28)$$

Il est possible de calculer le $PRESS$ à partir de la seule régression sur l'ensemble des observations (au lieu d'effectuer n régressions sur $n-1$ observations) à partir de la relation suivante :

$$y_i - \hat{y}_i(-i) = \frac{y_i - \hat{y}_i}{1 - h_i} \quad (29)$$

Evaluation individuelle des coefficients

On cherche à déterminer si la variable X_j a une influence significative sur y en utilisant le test d'hypothèses suivant :

$$\begin{cases} H_0 : a_j = 0 \\ H_1 : a_j \neq 0 \end{cases}$$

L'indicateur utilisé, qui suit une loi de Student à $n - p - 1$ degrés de liberté notée $Student(n - p - 1)$, s'exprime sous la forme :

$$t = \frac{\hat{a}_j}{\sqrt{Var(\hat{a}_j)}} \quad (30)$$

La p-value est obtenue avec : $\alpha' = P[|Student(n - p - 1)| > |t|]$.

H_0 est rejetée au risque α si et seulement si $\alpha' < \alpha$.

Etude des résidus (détection de points aberrants et influents)

L'inférence statistique relative à la régression (estimation par intervalle des coefficients, tests d'hypothèses, etc.) repose principalement sur les hypothèses liées au terme d'erreur qui résume les informations absentes du modèle. Il importe donc que l'on vérifie ces hypothèses avant de pouvoir interpréter les résultats. Rappelons brièvement les hypothèses liées au terme d'erreur :

- sa distribution doit être symétrique, plus précisément elle suit une loi normale ;
- sa variance est constante ;
- les erreurs ε_i ($i = 1, \dots, n$) sont indépendantes.

Pour vérifier ces hypothèses, nous disposons des erreurs observées, les résidus, produites par la différence entre les vraies valeurs observées de l'endogène y_i et les prédictions ponctuelles de la régression.

Diagnostic graphique

Aussi simpliste qu'il puisse paraître, le diagnostic graphique est pourtant un outil puissant pour valider une régression. Il fournit un nombre important d'informations que les indicateurs statistiques appréhendent mal. Avant d'énumérer les différents types de graphiques, donnons quelques principes généraux :

- les résidus sont portés en ordonnée ;
- les points doivent être uniformément répartis au hasard sur l'ordonnée, dans un intervalle que nous préciserons plus loin ;
- aucun point ne doit se démarquer ostensiblement des autres ;
- on ne doit pas voir apparaître une forme de régularité dans le nuage de points.

Le type du graphique dépend de l'information que nous portons en abscisse :

Résidus en fonction de l'endogène y

Ce type de graphique permet de se rendre compte de la qualité de la régression. Les résidus doivent être répartis aléatoirement autour de la valeur 0, ils ne doivent pas avoir tendance à prendre des valeurs différentes selon les valeurs de y . On

cherche surtout à voir si la prédiction est d'égale qualité sur tout le domaine de valeurs de y . Si pour une valeur ou une plage de valeur de y , les résidus s'écartent visiblement, il faut s'inquiéter car cela indique que la valeur y_i a été mal reconstituée par le modèle.

Résidus en fonction de chaque exogène X_j

Il doit être produit pour chaque variable exogène. L'idée est de détecter s'il y a une relation quelconque entre le terme d'erreur et les exogènes. Rappelons que les variables exogènes et les erreurs sont indépendantes par hypothèse (covariance nulle), ce qui doit être confirmé visuellement.

Points atypiques et points influents

Par définition, un point atypique -on parle aussi de point aberrant- est une observation qui s'écarte résolument des autres. Dans le graphique de résidus, il s'agit de points éloignés des autres, que la variable en abscisse soit l'endogène ou une des exogènes.

Les points influents sont des observations qui pèsent exagérément sur les résultats de la régression. On peut les distinguer de plusieurs manières : ils sont "isolés" des autres points, on constate alors que la distribution des résidus est asymétrique ; ils correspondent à des valeurs extrêmes des variables, en cela ils se rapprochent des points atypiques.

Bien souvent la distinction entre les points atypiques et les points influents est difficile : un point peut être influent sans être atypique, il peut être atypique sans être influent.

La meilleure manière de le circonscrire est de recalculer les coefficients de la régression en écartant le point : si les résultats diffèrent significativement, en termes de prédiction ou terme de différence entre les coefficients estimés, le point est influent. Cela étant difficilement discernable dans un graphique des résidus, il est plus approprié d'utiliser d'autres définitions de résidus.

Résidu standardisé

Le résidu standardisé, appelé également résidu studentisé interne dans certains ouvrages, s'intéresse à l'importance du résidu observé $\hat{\varepsilon}_i$. S'il est anormalement élevé, en valeur absolue, cela indique que le point a été mal reconstitué par le modèle : il s'écarte ostensiblement de la relation modélisée entre les exogènes et l'endogène.

Si par hypothèse la variance de l'erreur σ_ε^2 est constante, il n'en est pas de même du résidu :

$$\sigma_{\hat{\varepsilon}}^2 = (1 - h_{ii})\sigma_{\varepsilon}^2 \quad (31)$$

Le résidu standardisé est donc défini comme le rapport :

$$t_i = \frac{\hat{\varepsilon}_i}{\sigma_{\hat{\varepsilon}}} = \frac{\hat{\varepsilon}_i}{\sigma_{\varepsilon}\sqrt{1 - h_{ii}}} \quad (32)$$

Un point apparait comme aberrant avec un résidu élevé si :

- il est mal prédit, c'est-à-dire si e_i est élevé;
- la régression est précise, c'est-à-dire si σ_{ε} est faible;
- le point est éloigné des autres dans l'espace des exogènes, c'est-à-dire si h_{ii} (appelé levier) est élevé.

Résidu studentisé

Le résidu standardisé présente un inconvénient majeur : l'importance du résidu est évaluée à partir d'une observation qui a participé à la régression. Si l'observation est fortement influente elle peut présenter un résidu très faible et conduire à conclure qu'elle est bien modélisée alors qu'elle fausse totalement les calculs.

Pour pallier ce problème on utilise le résidu studentisé (ou résidu studentisé externe) défini comme :

$$t_i^* = \frac{y_i - \hat{y}_i(-i)}{\sigma_{\varepsilon}\sqrt{1 - h_{ii}(-i)}} \quad (33)$$

La notation $x_i(-i)$ correspond à la variable x_i obtenue avec l'observation i en donnée supplémentaire.

Si l'exclusion d'une donnée dans la régression entraîne une forte erreur dans sa prédiction, on peut penser qu'elle pèse fortement, peut être à tort, dans les calculs. Par exemple sur la figure 13, l'observation ■ est certes bien modélisée (résidu faible) mais elle semble fausser le calcul de la régression (droite en trait continu). Cette observation, une fois exclue du calcul de la régression (droite en trait pointillé), devient très mal prédite.

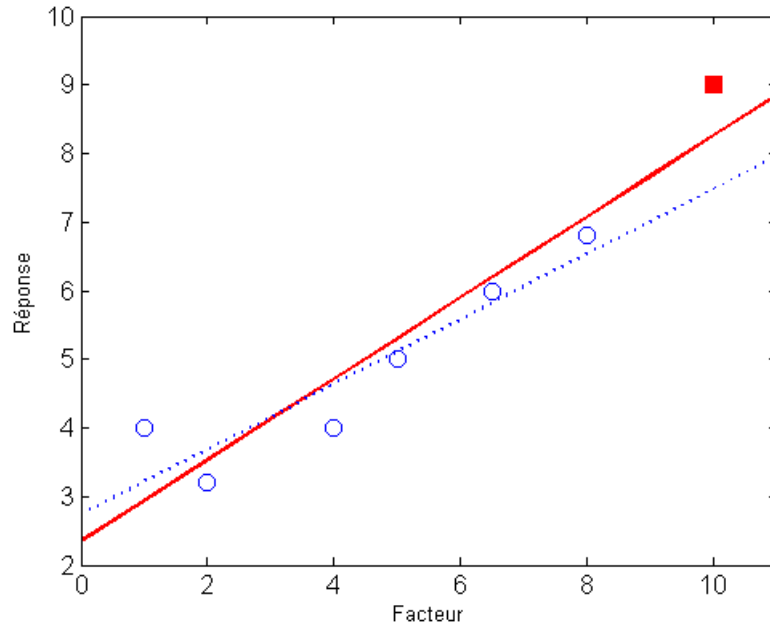


Figure 13 : Exemple de point exagérément influent

VI.3 Compléments

Test d'hypothèse

En statistiques, un test d'hypothèse est une démarche consistant à rejeter ou à accepter une hypothèse statistique, appelée hypothèse nulle. Deux possibilités existent :

- a) la possibilité de rejeter à tort l'hypothèse nulle alors qu'elle est vraie, et
- b) la possibilité d'accepter à tort l'hypothèse nulle lorsqu'elle est fautive. On parle respectivement de risque de première espèce (noté α) et de deuxième espèce (noté β)

Dans le cas spécifique d'un test unilatéral, le test suit une succession d'étapes définies:

- Énoncé de l'hypothèse nulle H_0 et de l'hypothèse alternative H_1 .
- Calcul d'une variable de décision correspondant à une mesure de la distance entre les deux échantillons dans le cas de l'homogénéité. Plus cette distance sera grande et moins l'hypothèse nulle H_0 sera probable. En règle générale, cette variable de décision se base sur une statistique qui se calcule à partir des observations.
- Calcul de la probabilité, en supposant que H_0 est vraie, d'obtenir une valeur de la variable de décision au moins aussi grande que la valeur de la statistique que l'on a obtenue avec notre échantillon. Cette probabilité est appelée la p-value.

▪ Conclusion du test : si la p-value est plus grande que α on accepte l'hypothèse H_0 . Si la p-value est plus petite que α on la rejette.

La probabilité pour que H_0 soit acceptée alors qu'elle est fautive est β , le risque de deuxième espèce. C'est le risque de ne pas rejeter H_0 quand on devrait la rejeter. Sa valeur dépend du contexte, et est très difficilement évaluable (voire impossible à évaluer), c'est pourquoi seul le risque α est utilisé comme critère de décision.

Espérance et variance

Variable aléatoire

Soit X une variable aléatoire prenant n valeurs x_i avec une probabilité p_i

▪ L'espérance de X , notée $E(X)$, est définie comme :

$$E(X) = \sum_{i=1}^n p_i x_i$$

Si la loi de répartition de X est uniforme $p_i = 1/n$ et par suite $E(X) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$

L'espérance est l'équivalent en probabilité de la moyenne en statistiques (notée \bar{x}). La moyenne est un estimateur non biaisé de l'espérance puisque $E(\bar{x}) = E(X)$.

Propriétés :

Espérance de la somme de deux variables : $E(X + Y) = E(X) + E(Y)$

Espérance d'une transformation linéaire: $E(aX + b) = aE(X) + b$

▪ La variance de X , notée $\text{var}(X)$, est définie comme :

$$\text{var}(X) = E[(X - E(X))^2]$$

Le théorème de König-Huyghens permet d'obtenir la relation alternative :

$$\text{var}(X) = E(X^2) - E(X)^2$$

Propriétés :

Variance d'une transformation linéaire : $\text{var}(aX + b) = a^2 \text{var}(X)$

Variance de la somme de deux variables : $\text{var}(X + Y) = \text{var}(X) + \text{var}(Y) + 2 \text{cov}(X, Y)$

$\text{cov}(X, Y)$ désigne la covariance des variables aléatoires X et Y définie comme :

$$\begin{aligned} \text{cov}(X, Y) &= E[(X - E(X))(Y - E(Y))] \\ &= E(XY) - E(X)E(Y) \end{aligned}$$

Si les variables X et Y sont indépendantes alors $\text{cov}(X, Y) = 0$

Vecteur aléatoire

Soit \mathbf{X} un vecteur aléatoire comportant k variables aléatoires et \mathbf{M} le vecteur des k espérances de \mathbf{X} .

$$\mathbf{var}(\mathbf{X}) = E[(\mathbf{X} - \mathbf{M})(\mathbf{X} - \mathbf{M})']$$

est appelée matrice de variance-covariance. Elle comporte sur sa diagonale les variances de chaque composante du vecteur aléatoire et en dehors de la diagonale les covariances.

Propriété :

Si \mathbf{V} est une matrice carrée de taille k alors

$$\mathbf{var}(\mathbf{VX}) = \mathbf{Vvar}(\mathbf{X})\mathbf{V}'$$

Deux estimateurs sont généralement utilisés pour la variance :

$$\hat{\sigma}_n^2 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2, \text{ estimateur biaisé puisque } E(\hat{\sigma}_n^2) = \frac{n-1}{n} \text{var}(X)$$

$$\hat{\sigma}_{n-1}^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2, \text{ estimateur sans biais puisque } E(\hat{\sigma}_{n-1}^2) = \text{var}(X)$$

Le fait que l'estimateur de la variance doive être divisé par $n-1$ pour être sans biais provient du fait que l'estimation de la variance implique l'estimation d'un paramètre en plus, l'espérance, qui induit une incertitude supplémentaire.

En tant que fonction de variables aléatoires, l'estimateur de la variance est également une variable aléatoire. Sous l'hypothèse que les y_i sont des observations indépendantes d'une loi normale, le théorème de Cochran montre que $\hat{\sigma}_{n-1}^2$ suit une loi du χ^2 .

RESUME en français

Le contrôle des caractéristiques des cristaux de glace, gouvernées par l'étape de nucléation, demeure un enjeu majeur dans les procédés de congélation et de lyophilisation industriels. Cependant la nucléation est par nature un phénomène aléatoire. L'application d'ultrasons de puissance, capable de générer de la cavitation acoustique, compte très certainement parmi les plus prometteuses méthodes permettant de contrôler le déclenchement de la nucléation, mais le matériel et les conditions opératoires à mettre en œuvre afin d'industrialiser le procédé restent encore à définir.

Le premier objectif de ce travail a été de corréler empiriquement les caractéristiques géométriques des cristaux de glace et les conditions opératoires dans le cas de la congélation d'une solution aqueuse de mannitol en vials. Il a été montré, grâce à une analyse de surface de réponses basée sur un plan d'expérience de deuxième ordre, que l'augmentation du sous-refroidissement et de la puissance acoustique provoquent une diminution de la taille moyenne des cristaux et une augmentation de leur circularité.

Le deuxième objectif était la modélisation de la cinétique de nucléation de glace dans de l'eau pure déclenchée par cavitation acoustique. D'après les simulations réalisées, la nucléation peut être initiée à de faibles sous-refroidissements (quelques degrés) au moyen de pressions acoustiques modérées (de l'ordre de un bar). Le nombre de nuclei créés est d'autant plus important que le sous-refroidissement et la pression acoustique sont élevés.

Ces résultats sont cohérents si l'on considère que la taille des cristaux est inversement proportionnelle au nombre de nuclei générés.

TITRE en anglais

Control by ultrasounds control of ice nucleation during freezing in vials: nucleation rate modelling and experimental crystals' characterization

RESUME en anglais

Ice crystal characteristics control, which are governed by the nucleation step, remains a key issue in industrial freezing and freeze-drying processes. However nucleation is by nature a random phenomenon. Power ultrasounds, able to generate acoustic cavitation, are one of the most promising methods of triggering nucleation, but operating conditions pertaining to an industrial freezing process have not yet been defined.

This work aims first at empirically correlating the ice crystals' geometry to the operating conditions, in the case of mannitol aqueous solution in vials freezing. A response surface analysis based on a second order experimental design proved that increasing both supercooling and acoustic power resulted in decreasing ice crystals' mean size and increasing their circularity.

The second goal was the modelling of ice nucleation triggered by acoustic cavitation in pure water. According to simulations, the nucleation could be initiated with moderate acoustic pressure amplitude (around one bar) even at low supercooling levels (around few degrees). The number of generated nuclei appeared to increase with the supercooling and with the acoustic power which should lead to a decrease of ice crystals' size as observed experimentally.

These results are consistent if the ice crystals' size is considered to be inversely proportional to the number of generated nuclei.

DISCIPLINE

Génie des Procédés

MOTS-CLES

Nucléation, ultrasons, glace, congélation

INTITULE ET ADRESSE DE L'U.F.R. OU DU LABORATOIRE :

Université de Lyon, F-69622, Lyon, France; Université Lyon 1, Villeurbanne; LAGEP, UMR 5007, CNRS, CPE, 43 bd du 11 novembre, 69100 Villeurbanne, France