

# Paramètres clés contrôlant la taille des cristaux de glace après congélation initiée par ultrasons

Andrée-Dulcie MAHI<sup>1</sup>, Stéphane LABOURET<sup>1</sup>, Roman PECZALSKI<sup>1\*</sup>, Claudia COGNE<sup>1</sup>, Jean-Pierre VALOUR<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Université de Lyon, Lyon, France ; Université Lyon 1, F-69622 ; CNRS, UMR 5007, Laboratoire d'Automatique et Génie des Procédés (LAGEP) ; Campus de la Doua, bât. CPE, 3 rue Victor Grignard, 69616 Villeurbanne, France

\*(Auteur correspondant : [peczalski@lagep.univ-lyon1.fr](mailto:peczalski@lagep.univ-lyon1.fr), + 33 4 72 43 18 70)

**Résumé** - Cette étude a porté sur l'influence de paramètres opératoires sur les tailles des cristaux de glace obtenus après congélation sous ultrasons d'une solution aqueuse de mannitol. Les paramètres étudiés ont été les suivants : la température de la solution, le taux de saturation en air de la solution, la puissance acoustique ultrasonore et la technique d'insonation (bain et air). L'influence très significative de la température et de la concentration en air sur la taille des cristaux a été démontrée.

## Nomenclature

$C$	concentration en air dissous, $g/l$	<i>Symboles grecs</i>	
$C_{sat}$	concentration de saturation (d'équilibre) en air dissous, $g/l$	$\varnothing_{moy}$	diamètre moyen des cristaux
$T$	température, $^{\circ}C$	$\varphi$	taux de saturation en air
$P$	pression, $atm$	<i>Indices et exposants</i>	
		$exp$	expérience
		$pr$	préparation

## 1. Introduction

### 1.1. Contexte et objectifs

Le contrôle de la distribution des tailles cristallines est très important dans les procédés industriels de congélation (coulis de glace, crèmes glacées, lyophilisats). En effet la taille cristalline confère au produit final ses futures qualités d'usage. Les ultrasons sont connus pour induire la nucléation de glace dans des solutions sous-refroidies. Le déclenchement de la nucléation par ultrasons est basé sur le phénomène de la cavitation inertielle au sein du liquide. Les ultrasons peuvent rendre la nucléation possible même à de faibles sous refroidissements. Cette étude a porté sur l'influence des paramètres opératoires : la température de la solution, le taux de saturation en air de la solution, la puissance acoustique ultrasonore sur les tailles cristallines dans une solution aqueuse de mannitol après congélation. De plus, deux techniques différentes d'application des ultrasons, par l'air à l'aide d'un émetteur spécial et par l'eau à l'aide d'un bain classique à ultrasons, ont été utilisées.

### 1.2. La cavitation acoustique et la nucléation de la glace

La cavitation acoustique inertielle est induite par le passage d'une onde acoustique dans un liquide et correspond à une forte expansion suivie d'une violente implosion de bulles de vapeur et de gaz présentes dans le liquide [1]. Lors de l'implosion, des grandes variations de pressions et températures ont lieu dans la bulle, mais aussi dans le liquide autour de la bulle, surtout en ce qui concerne la pression.

La nucléation correspond à l'apparition des premiers germes cristallins ou nucléi. Les ultrasons sont connus pour induire la nucléation primaire de glace dans de l'eau pure [2-3] ou des solutions aqueuses des sucres (saccharose, mannitol) [4-8]. Dans ces différents travaux expérimentaux, il a été démontré que les ultrasons appliqués à un liquide initialement sous-refroidi, contenant une certaine quantité d'air dissous, permettent un déclenchement contrôlé de la nucléation. L'irradiation ultrasonore doit cependant être appliquée à une fréquence, puissance et durée adaptées au fluide et au dispositif utilisé. Aussi une congélation par ultrasons permet de maîtriser les tailles cristallines, en faisant varier les paramètres tels que la puissance acoustique, la teneur en gaz et le sous-refroidissement

Le déclenchement de la nucléation de la glace par ultrasons est basé sur le phénomène de la cavitation inertielle au sein du liquide [9,3]. En effet l'implosion des bulles permet d'atteindre les conditions thermodynamiques nécessaires au changement de phase liquide-solide au voisinage des bulles. L'effondrement des bulles cause une montée de pression importante. Cette forte pression crée une élévation de la température théorique (d'équilibre thermodynamique) de solidification, et par conséquent du sous-refroidissement (écart entre la température de la solution et la température théorique de la solidification), inducteur de la nucléation.

## 2. Matériel et méthodes

### 2.1. Préparation des échantillons

Une solution de mannitol à 10% massique dans de l'eau ultra-pure, filtrée à 0.2  $\mu\text{m}$ , a été versée dans des tubes à essais en verre d'environ 1 cm de diamètre interne, jusqu'à une hauteur de 2,5 cm.

La concentration en air dissous de la solution influe essentiellement sur la vitesse de gonflement des bulles par diffusion rectifiée durant la cavitation. Elle est un facteur déterminant dans le développement du champ de bulles, du nombre de bulles, qui s'appuie sur un cycle comprenant deux étapes. D'abord, le gonflement des bulles par diffusion rectifiée, ensuite la fragmentation des bulles, ce qui assure leur multiplication (initialement, il n'y a qu'un nombre restreint de bulles de cavitation). C'est le taux de saturation (défini par :  $\varphi = C/C_{sat}$ ) qui importe pour la vitesse de gonflement des bulles et c'est ce paramètre qui a été ciblé dans la préparation des échantillons à congeler.

Les échantillons ont été préparés à une température de -3 °C afin de se rapprocher le plus de la température d'expérience avec un risque limité de congélation spontanée. Le taux de saturation désiré (défini par rapport aux conditions de l'expérience) de l'échantillon a été obtenu par conditionnement à une pression adéquate dans une enceinte étanche (en pression et dépression, voir Figure 1) jusqu'à équilibre de dissolution d'air, c'est-à-dire jusqu'à ce que la solution atteigne la concentration de saturation pour la pression et la température de préparation. La détermination de la pression de préparation  $P_{pr}$  nécessaire a été basée sur la relation :  $\varphi_{cible} = C_{sat}(P_{pr}, T_{pr})/C_{sat}(P_{atm}, T_{exp})$ . Les pressions appliquées allaient de 0,4 bar à 1,75 bar. La diffusion de l'air dans l'échantillon jusqu'à l'équilibre nécessite plusieurs jours.

Les valeurs des concentrations de saturation à la pression atmosphérique et pour les différentes températures d'expérience ont été calculées d'après la courbe de gauche [10] de la Figure 2. Les valeurs des concentrations de saturation à la température de préparation de -3 °C et pour les différentes pressions de préparation ont été calculées d'après la courbe de droite [11] de la Figure 2.



Figure 1 : Cuve pressurisée pour le conditionnement des échantillons

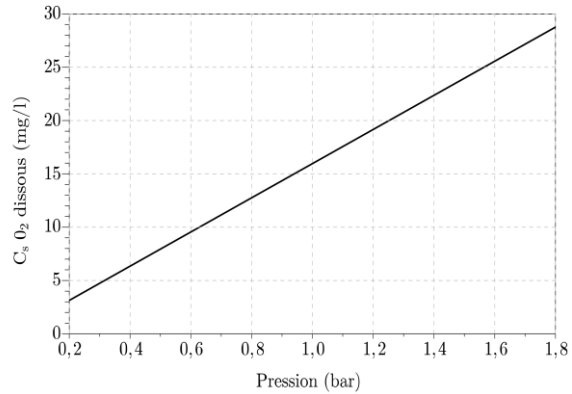
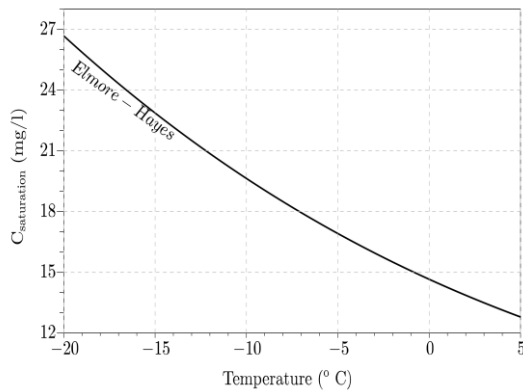


Figure 2 : Concentration de saturation en air (oxygène) dissous : à gauche en fonction de la température à pression atmosphérique [10]; à droite, en fonction de la pression à  $-3^{\circ}\text{C}$  [11]

	$C_s$ (mg/l)					$P_{pr}$ (bar)				
$\varphi_{cible}$	0,4	0,7	0,95	1,2	1,5	0,4	0,7	0,95	1,2	1,5
$T_{exp} = -5^{\circ}\text{C}$	6,7	11,8	16,1	20,3	25,4	0,42	0,74	1,01	1,27	1,59
$T_{exp} = -8^{\circ}\text{C}$	7,4	12,9	17,6	22,2	27,7	0,46	0,81	1,11	1,39	1,74
$T_{exp} = -12^{\circ}\text{C}$	8,3	14,6	19,8	25,0	31,3	0,52	0,92	1,24	1,57	1,96

Tableau 1 : Conditions de préparation des échantillons à  $T_{pr} = -3^{\circ}\text{C}$  : les concentrations en oxygène dissous (à gauche) en fonction de  $\varphi_{cible}$  et de  $T_{exp}$ , et les pressions  $P_{pr}$  correspondantes (à droite)

Juste avant l'application des ultrasons, les échantillons étaient placés dans un bain thermostaté durant une dizaine de minutes afin de les mettre à la température souhaitée de l'expérience ( $T_{exp}$ ).

## 2.2. Techniques d'applications des ultrasons

### 2.2.1. Insonation par l'air

L'irradiation ultrasonore est assurée par une antenne émettrice (voir Figure 3), qui délivre un champ ultrasonore conique, avec une zone focalisée au sommet du cône. La zone focale forme un ellipsoïde de révolution allongé de grand axe de 10 cm et de petits axes de 2 cm. L'intensité acoustique est maximale au centre dans la zone focale. Le générateur d'ultrasons

(concept original de la société espagnole 'Pusonics') permet de régler la puissance acoustique émise par l'antenne entre 0 et 200W. La fréquence ultrasonore est 24.5 kHz.

L'irradiation ayant tendance à chauffer l'air et la solution, de l'air froid ( $\approx 4^{\circ}\text{C}$ ) est apportée au niveau de la zone d'irradiation grâce à un climatiseur.

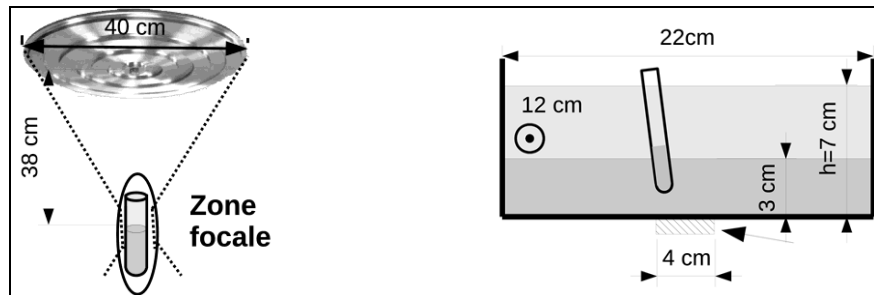


Figure 3 : Dispositifs d'insonation : à gauche, l'irradiation aérienne avec l'antenne au-dessus de l'échantillon; à droite, l'irradiation dans le bain à ultrasons avec 2 hauteurs d'eau pour obtenir 2 niveaux de puissance acoustique.

### 2.2.2. Insonation dans un bain

Le bain à ultrasons (de marque 'Bandelin Electronic'), est constitué d'une cuve remplie de liquide et d'un transducteur piézoélectrique placé sous la cuve (voir schéma ci-dessous) qui génère des ultrasons à puissance constante. La cuve est remplie avec du liquide lave glace froid prélevé du bain thermostaté. Le champ de pression est une onde stationnaire, avec un maximum au centre de la cuve. La hauteur du liquide  $h = 7\text{ cm}$ , la hauteur standard préconisée pour le bain, a été utilisée pour presque toutes les expériences. Une seconde hauteur de liquide  $h = 3\text{ cm}$  a aussi été essayée, car elle correspond à pression acoustique au niveau du flacon plus élevée (mesurée avec un hydrophone aiguille). La fréquence ultrasonore du bain a été centrée sur 38 kHz.

## 2.3. Analyse des cristaux

### 2.3.1. Préparation du produit congelé

Après l'exposition aux ultrasons, les tubes à essais dans lesquels de la glace s'est formé ont été replacés dans le bain thermostaté durant 2 heures pour que la congélation soit complète. Ensuite, les échantillons ont été refroidis jusqu'à  $-40^{\circ}\text{C}$  avec un rampe de température sur 10 heures afin de permettre la vitrification de la solution cryo-concentrée. Cela améliore la visibilité des cristaux lors de l'observation. Ils ont été ensuite mis en réserve dans un congélateur à  $-80^{\circ}\text{C}$ .

Le flacon en verre était brisé dans un étau sans briser le produit congelé qu'il contenait. Ce dernier était déposé sur le flanc dans une coupelle métallique enduite d'une cryo-colle physiologique. L'ensemble était plongé quelques secondes dans de l'azote liquide pour figer la colle et l'échantillon sur son support, puis transféré dans une chambre froide à  $-25^{\circ}\text{C}$  dans laquelle se faisait l'analyse microscopique. La coupelle permettait de caler l'échantillon dans l'étau d'un microtome (Leica 2000R). L'échantillon était d'abord aminci grossièrement avec la lame du microtome jusqu'à mi épaisseur environ. Ensuite, l'épaisseur des tranches de matière enlevée a été réduite jusqu'à un pas de  $2\text{ }\mu\text{m}$  pour obtenir une surface plane permettant l'observation des cristaux au microscope (Leica MZ12) par réflexion coaxiale.

### 2.3.2. Observation des cristaux et traitement des données

Les cristaux ont été photographiés à l'aide d'une caméra vidéo numérique sous microscope (voir Figure 4). La longueur du pixel a été étalonnée pour les différents grossissements utilisés. Pour extraire les données sur la dimension des cristaux, leurs contours ont été d'abord relevés sur un calque (logiciel Gimp), puis les calques ont été traité par un analyseur de taille de particules (logiciel ImageJ).

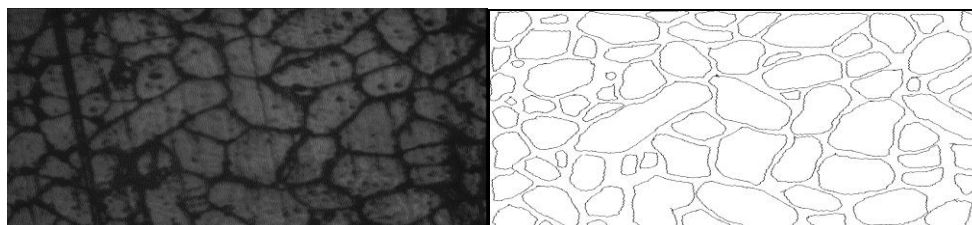


Figure 4: Photographie de cristaux (à gauche) et le calque correspondant (à droite).

Les mesures des tailles cristallines ont été réalisées dans une coupe longitudinale des échantillons. Pour chaque point du plan expérimental, les résultats ont été obtenus en traitant des images de coupe de 3 à 5 échantillons différents ayant des conditions de préparation identiques. 150 à 500 cristaux ont été examinés par point de mesure. Les photos sur la Figure 5 mettent en évidence l'hétérogénéité des tailles cristallines sur l'ensemble de la coupe longitudinale d'un échantillon.

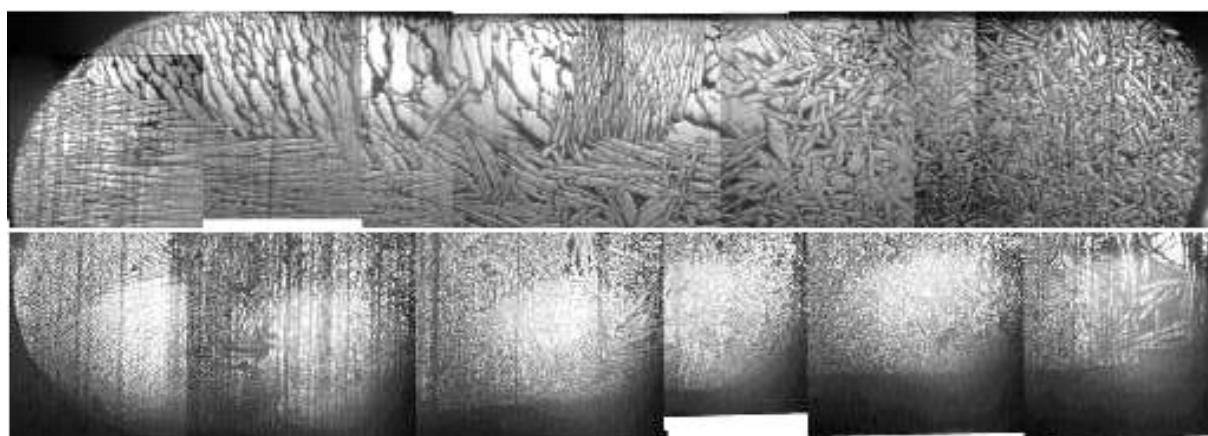


Figure 5 : Photographies des cristaux dans le plan longitudinal de l'échantillon ( $T_{exp} = -5\text{ °C}$  et  $\varphi_{cible} = 1,5$ ), en haut : cristallisation 'hétérogène' pour une puissance acoustique plus faible, en bas : cristallisation 'homogène' pour une puissance acoustique plus forte.

## 3. Résultats et discussion

### 3.1. Influence de la température

Les expériences confirment l'influence très forte de la température de la solution sur les tailles des cristaux de glace, déjà constatée par Saclier [6]. Les cristaux sont nettement plus grands à température élevée ( $-5\text{ °C}$ ) qu'à températures basse ( $-12\text{ °C}$ ) comme on peut le constater sur la Figure 6. Ce comportement vient de l'augmentation de la probabilité de création de germe de cristaux qui augmente avec la baisse de la température. La force motrice

de la cristallisation, qui en phase fondue (cristallisation de la solution et non du soluté) est le sous refroidissement, est accrue.

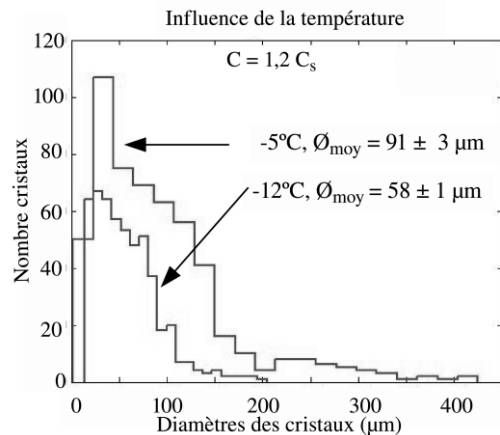


Figure 6 : Distributions de tailles de cristaux et tailles moyennes pour 2 températures.

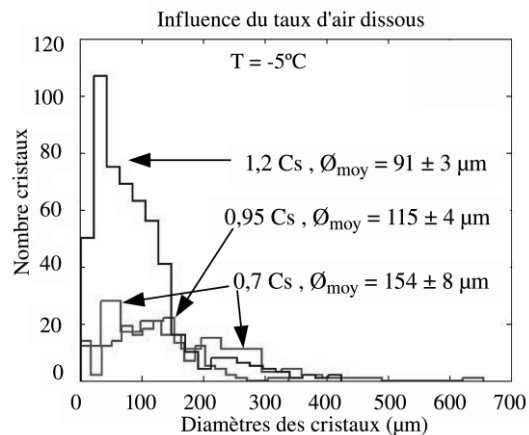


Figure 7 : Distributions de tailles de cristaux et tailles moyennes pour 3 taux de saturation en air.

### 3.2. Influence du taux de saturation en air

Les résultats présentés sur la Figure 7 montrent clairement une forte influence du taux de saturation en air : une plus grande concentration d'air produit des cristaux plus petits. Ces résultats confirment ceux obtenus par Jabbari-Hichri [8] pour une concentration en air égale ou inférieure à la saturation, mais avec un système d'irradiation ultrasonore différent.

Cependant, les résultats de cette étude montrent de plus que l'effet de la concentration en air est plus important quand la concentration en air dépasse le niveau de saturation (au-delà de  $\phi = 1$ ). Cette évolution est analogue à celle du volume de bulles produit par un champ de cavitation ultrasonore [12]. La diminution de la taille des cristaux lorsque le taux de saturation augmente résulte directement de l'augmentation du nombre de germes de cristaux (nucléi) produit par les ultrasons pour un volume initial fini de la solution. Cette augmentation est attribuée à un plus grand nombre de bulles au sein du liquide : plus les bulles sont nombreuses, plus elles produisent de germes de glace lors de la congélation. Un plus grand nombre de bulles est la conséquence du développement accéléré du champ de bulles induit par un gonflement plus rapide des bulles par diffusion rectifiée (le cycle gonflement-fragmentation dure moins longtemps).

Pour une congélation spontanée, le taux de saturation en air influe peu sur la taille finale des cristaux. Cela a été vérifié à  $T_{\text{exp}} = -12\text{ °C}$  ( $\phi_{\text{moy}} = 55\text{ µm}$  pour  $\phi = 0,7$  et  $\phi_{\text{moy}} = 57\text{ µm}$  pour  $\phi = 1,2$ ). Ceci indique bien que le taux de saturation est un paramètre critique uniquement dans le cas de la cavitation acoustique.

### 3.3. Influence de la technique d'insonation et de la puissance acoustique

Il est d'abord apparu que la probabilité de déclenchement de la congélation par les ultrasons transmis par l'air pour différentes puissances acoustiques (résultats chiffrés non présentés) était nettement plus faible, à température élevée de la solution, comparée à celle obtenue avec les ultrasons transmis par le bain. Lors de l'insonation par l'air, la congélation se développait le plus souvent près de la surface du liquide qui était fortement agitée (avec à forte puissance l'émission de gouttelettes) ou parfois sur la paroi du tube et non au sein de l'échantillon comme pour l'insonation dans le bain. D'autre part, une solution d'iodure de potassium, exposée plusieurs heures à des ultrasons par l'air, ne jaunissait pas, ce qui indique

que la production d'iode, réaction caractéristique de la cavitation inertielle, était extrêmement faible ou nulle. Il n'a pas été relevé non plus de bruit ultrasonore large bande caractéristique d'un champ de cavitation inertielle. Tout cela indique que dans le cas de l'insonation par l'air la cavitation acoustique inertielle était peu présente et peu susceptible d'influencer la taille des cristaux.

Pour une température basse de la solution ( $T_{\text{exp}} = -12^{\circ}\text{C}$ ) et à même taux de saturation en air ( $\varphi = 1,2$ ), l'irradiation aérienne ne change pas significativement la taille des cristaux par rapport à une congélation spontanée. La congélation dans le bain avec 7 cm de hauteur de liquide (faible puissance acoustique) ne produit pas de modification notable non plus dans ces conditions (Figure 8). Cependant, avec seulement 3 cm de liquide dans le bain, la puissance acoustique apportée localement à la solution est augmentée d'environ 20 %. Cette augmentation a permis la cristallisation de la glace presque instantanée et relativement homogène sur tout l'échantillon (voir Figure 5 en bas). L'augmentation de l'intensité de la cavitation a eu comme effet la production des cristaux d'environ 40 % plus petits (voir Figure 9). La pression acoustique apparaît comme un paramètre influent dans la congélation par ultrasons.

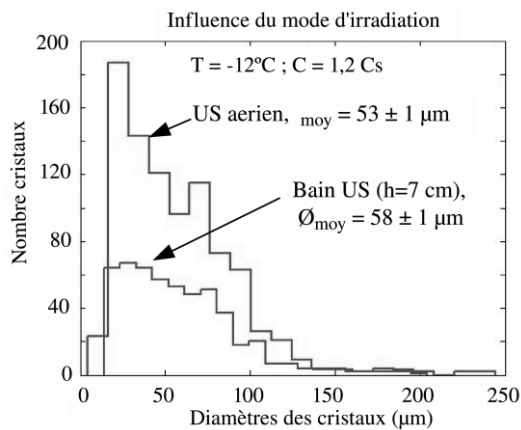


Figure 8 : Distributions de tailles de cristaux et tailles moyennes pour 2 techniques d'insonation.

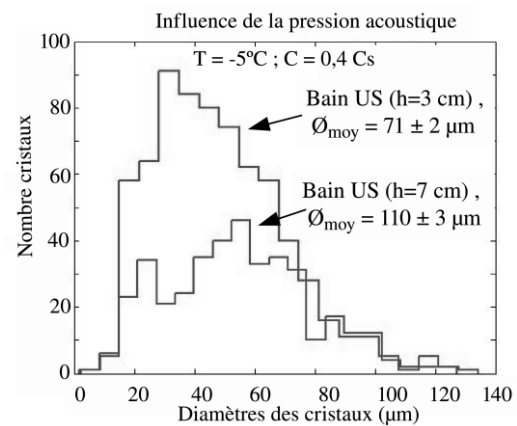


Figure 9 : Distributions de tailles de cristaux et tailles moyennes pour 2 hauteurs de liquide.

## 4. Conclusion

L'étude bibliographique du sujet a permis d'identifier les paramètres pouvant influencer le nombre de nucléis de glace générés par les ultrasons (et donc la taille finale des cristaux) à savoir : la température de la solution, le taux de saturation en air de la solution, la puissance ultrasonore appliquée. Cette étude a porté sur l'influence de ces paramètres sur les tailles cristallines. Deux techniques d'application des ultrasons, l'insonation par l'air et dans un bain, ont été utilisés. La nucléation spontanée a aussi été étudiée.

Il a été constaté que le déclenchement de la congélation par les ultrasons appliqués par l'air ne relevait pas de la cavitation acoustique mais d'un autre mécanisme lié directement à l'agitation du liquide. Cependant les tailles cristallines obtenues par les deux méthodes étaient comparables et, à basse température, proches de celles obtenues par congélation spontanée (sans ultrasons).

Sur la base des observations microscopiques des cristaux obtenus sur les échantillons insonifiés dans le bain, l'influence très significative de la température, de la puissance acoustique et de la concentration en air dissous sur la taille des cristaux a été démontrée. En effet plus la température était élevée, plus la puissance était faible et plus la concentration en air de la solution était basse, plus les cristaux étaient grands. Il est apparu aussi que la température de la solution avait une influence proche de celle de la puissance acoustique et plus importante que celle de la saturation en air sur la taille des cristaux dans les gammes de paramètres considérés.

Ces résultats offrent des perspectives intéressantes quant au contrôle par ultrasons de tailles cristallines dans les procédés de congélation industriels.

## Références

- [1] R.T. Knapp, J.W. Daily, F.G. Hammit, *Cavitation*. McGraw-Hill (1970).
- [2] T. Inada, X. Zhang, A. Yabe, Y. Kozawa, Y., Active control of phase change from supercooled water to ice by ultrasonic vibration 1. Control of freezing temperature., *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 44 (2001), 4523-4531.
- [3] X. Zhang, T. Inada, A. Yabe, Y. Kozawa, 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*, 44 (2001), 4533-4539.
- [4] R. Chow, R. Blindt, R. Chivers, M. Povey, 2005, A study on the primary and secondary nucleation of ice by power ultrasound., *Ultrasonics*, 43 (2005), 227-230.
- [5] A. Hottot, K. Nakagawa, J. Andrieu, Effect of ultrasound-controlled nucleation on structural and morphological properties of freeze-dried mannitol solutions., *Chemical Engineering and Processing*, 86 (2008), 193-200.
- [6] M. Saclier, R. Peczalski, J. Andrieu, J., Effect of ultrasonically induced nucleation on ice crystals' size and shape during freezing in vials., *Chemical Engineering Science*, 65 (2010), 3064-3071.
- [7] H. Kiani, Z. Zhang, A. Delgado, D. Sun, Ultrasound assisted nucleation of some liquid and solid model foods during freezing., *Food Research International*, 44 (2011), 2915-2921.
- [8] A. Jabbari-Hichri, R. Peczalski, Congélation sous ultrasons. Influence de la concentration d'air dans le liquide sur la taille des cristaux de glace dans le solide., *Récents Progrès en Génie des Procédés (Actes du 14ème Congrès de la Société Française de Génie des Procédés, 8-10 Octobre 2013, Lyon)*, (2013) 104.
- [9] R. Hickling, High-pressure solidification associated with cavitation in water., *Nature*, 206 (1965), 915-917.
- [10] H.L. Elmore, T.D. Hayes, Solubility of atmospheric oxygen in water., *Proc. Am. Soc. Civil Engrs.*, 86 (1960), 41-53.
- [11] B.B. Benson, D. Krause Jr., Empirical laws for dilute aqueous solutions of non polar gas., *J. Chem. Phys.*, 64(1976), 689-709.
- [12] S. Labouret, J. Frohly, Influence of characteristic parameters on the void rate in an acoustic cavitation bubble field, *Ultrasonics*, 36 (1998), 603-606.

## Remerciements

Cette étude a reçu le soutien financier de l'Agence Nationale de la Recherche dans le cadre du projet SONONUCLICE (ANR-09-BLANC-0040).