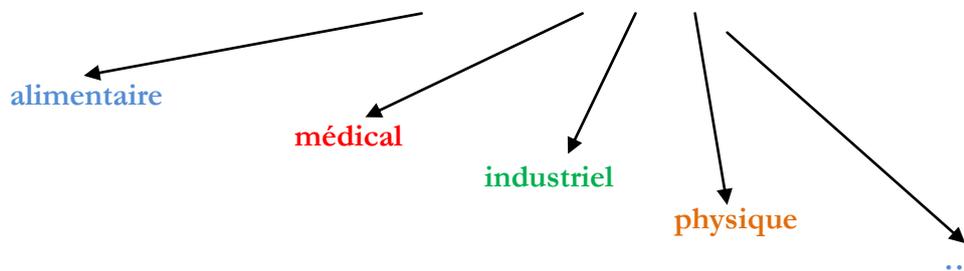


Chapitre 4 : Applications cryogéniques

1. Introduction

La **cryogénie** possède de **très nombreuses applications**, notamment dans le secteur :



- La **cryogénie alimentaire** consiste en la conservation d'aliments par une surgélation très rapide figeant l'aliment (il est conservé dans l'état dans lequel il était au moment de la cryogénie). Pour cela, l'aliment est plongé dans de l'azote liquide.
- La **cryoconservation** appelée aussi **cryosuspension**, **cryofixation** ou **cryopréservation**, est un procédé où des cellules ou tissus entiers sont conservés en les refroidissant à très basse température, typiquement 77 K ou -196 °C (le point d'ébullition de l'azote liquide).
Elle a pour but de suspendre l'évolution des cellules et de pouvoir les remettre en mouvement par la suite. Elle est utilisée pour conserver le sperme, les tissus et comme dernier recours pour les gens atteints de maladies graves n'ayant plus d'espoir de guérison avec les techniques médicales actuelles.
Elle fonctionne comme la cryogénie alimentaire mais elle est plus complexe à appliquer, car les dégâts que peuvent entraîner les très basses températures, qui ne sont pas un problème en cryogénie alimentaire, doivent obligatoirement être évités pour la cryoconservation.
- La **supraconductivité** est un phénomène rencontré dans certains matériaux à de très basses températures, elle est caractérisée par l'absence totale de résistance électrique et l'annulation du champ magnétique à l'intérieur du matériau.
Elle est utilisée pour l'imagerie médicale et les accélérateurs de particules.
Elle permet aussi de stocker de l'énergie et de réaliser la fusion thermonucléaire contrôlée.
- La **superfluidité** est une phase de matière caractérisée par l'absence totale de viscosité. Ainsi, les superfluides, placés dans une boucle fermée, peuvent couler indéfiniment sans frottements. La science qui étudie la superfluidité s'appelle "quantum hydrodynamics". La superfluidité est utilisée dans les réfrigérateurs cryogéniques et comme "dissolvant de quantum" dans les techniques spectroscopiques.
- Le **cryo-broyage** utilise un liquide cryogénique (azote liquide) pour refroidir avec précision les matériaux jusqu'à leur point de fragilisation afin d'en faciliter la réduction mécanique.
- Le procédé de **givrage** est un système cryogénique de récupération des composés organiques volatils (COV) dans les flux gazeux. L'azote liquide refroidit le flux de gaz chargé en solvants.

Les COV (Voir Cours "Pollution" du 1^{er} semestre) se condensent et gèlent pour former une neige qui est alors éliminée grâce à des filtres en acier inoxydable.

- Le **nettoyage par cryogénie** est un procédé qui permet de nettoyer par projection de micro-pellets de glace carbonique, sans qu'il en résulte d'effluents.

Le principe de ce nettoyage repose sur trois effets simultanés qui se produisent lors du contact de la glace carbonique et de la surface polluée :

- L'effet thermique provient de la différence de température entre la glace carbonique (-78.2 °C) et la surface à nettoyer. Cette différence provoque un choc thermique qui va fissurer et rétracter la pollution, ce qui va la détacher de la surface.
- L'effet cinétique ou mécanique provient de l'impact de la glace carbonique sur la pollution, l'effet produit est une fragilisation mécanique de la pollution.
- L'effet physique de sublimation provient des caractéristiques physiques du CO_2 . Le changement d'état du CO_2 de -78.2 °C à 20 °C (température normale) est un changement de solide à gaz sans passer par la phase liquide : c'est la sublimation.

Ce procédé, très efficace, est un procédé à sec qui ne génère pas de déchets secondaires.

Il préserve la surface des supports de par son action mécanique très douce.

2. Découverte de la supraconductivité

2.1. Définitions

- La **supraconductivité** (ou **supraconduction**) est un phénomène caractérisé par l'absence de résistance électrique et l'expulsion du champ magnétique à l'intérieur de certains matériaux dits **supraconducteurs**.

La **supraconductivité** découverte historiquement en premier, et que l'on nomme communément **supraconductivité conventionnelle**, se manifeste à des températures très basses, proches du zéro absolu. La supraconductivité permet notamment de transporter de l'électricité sans perte d'énergie. Ses applications potentielles sont stratégiques.

(Source : <https://fr.wikipedia.org/wiki/Supraconductivité%C3%A9#Historique>)

- La **supraconductivité** nous est connue depuis que l'on a découvert les matériaux supraconducteurs au début du XX^e siècle. Ces matériaux ont une résistance électrique strictement nulle en dessous d'une température dite température critique. Ils transportent alors les courants électriques sans aucune perte et permettent aussi d'atteindre des champs magnétiques intenses.

(Source : <https://www.futura-sciences.com/sciences/definitions/physique-supraconductivite-2107/>)

- La supraconductivité c'est la résistance quasi nulle au sein de certains métaux, alliages ou céramiques **lors du passage du courant**.



Les courants peuvent donc circuler sans dissipation d'énergie.

(Source : <https://www.futura-sciences.com/sciences/dossiers/physique-supraconductivite-103/>)

2.2. Découverte & Historique (Source : <https://fr.wikipedia.org/wiki/Supraconductivité#C3%A9#Historique>)

- Le phénomène est découvert **en 1911** par le physicien néerlandais **Heike Kamerlingh Onnes** et son équipe composée de **Gilles Holst**, **Cornelis Dorsman**, et **Gerit Flim**.
- **Kamerlingh Onnes** avait réussi à liquéfier, pour la première fois, de l'hélium **en 1908**, ce qui lui avait permis de mener des mesures physiques jusqu'à des températures de 1.5 K. Il avait alors entrepris un programme de mesures systématiques des propriétés de la matière à très basse température, en particulier la mesure de la résistance électrique des métaux.
- **Le 8 avril 1911**, l'équipe mesure que la résistivité électrique (ou résistance électrique) du mercure devient nulle en dessous d'une certaine température appelée température critique T_c , de l'ordre de 4.2 K pour le mercure. **C'est la première observation d'un état supraconducteur, bien qu'à cette époque on pût le confondre avec un conducteur idéal.**
- Une rumeur attribue le mérite de la découverte au seul **Gilles Holst** (un étudiant de **K. Onnes**), mais le cahier d'expérience découvert ensuite, écrit de la main même de **Kamerlingh Onnes**, montre que ce dernier était bien aux commandes de l'expérience ce jour-là, **Gilles Holst** mesurant la résistance électrique avec un Pont de **Wheatstone**, **Cornelis Dorsman**, et **Gerit Flim** s'occupant des aspects de cryogénie.
- Pour l'ensemble de son travail sur la liquéfaction de l'hélium et l'utilisation de l'hélium liquide, **Kamerlingh Onnes** reçoit le prix Nobel de physique **en 1913**.
- Des expériences avec de nombreux autres éléments montrent que certains possèdent des facultés de supraconductivité et d'autres non : **en 1922**, notamment, le plomb à -266.15 °C ; et **en 1941**, le nitrure de niobium à 16 K.
- **En 1933** : **Meissner** et **Ochsenfeld** découvrent la seconde caractéristique de l'état supraconducteur, le fait qu'il repousse le champ magnétique, un phénomène connu sous le nom d'effet Meissner.
- **En 1935**, les frères **Fritz** et **Heinz London** montrent que l'effet Meissner est une conséquence de la minimisation de l'énergie libre transportée par le courant supraconducteur.
- **En 1950**, on constate que la température critique dépend de la masse isotopique.
- **En 1950 encore**, une théorie phénoménologique dite de Ginzburg-Landau est élaborée par **Lev Landau** et **Vitali Ginzburg**. Cette théorie explique **les propriétés macroscopiques des supraconducteurs** près de leur transition de phase en utilisant l'équation de **Schrödinger** (Voir Cours Chimie 1 de la 1^{ère} année TCST). En particulier, **Alexei Abrikosov** montre qu'avec cette théorie on peut prévoir l'existence de deux catégories de supraconducteurs :
 - Types I
 - Types II
- **Abrikosov** et **Ginzburg** recevront le prix Nobel **en 2003** pour ce travail.
- **En 1957**, un chimiste Hollandais découvre le premier supraconducteur organique-synthétique.

- Une théorie complète de la supraconductivité est proposée **en 1957** par **John Bardeen, Leon Cooper** et **John Schrieffer**. Connue sous le nom de théorie BCS, elle explique la supraconductivité. Pour leur travail, les auteurs recevront le prix Nobel de physique en 1972.
- **En 1959**, **Gorkov** montre que la théorie BCS se ramène à la théorie de **Ginzburg-Landau** au voisinage de la température critique d'apparition de la supraconductivité.
- **En 1962**, les premiers fils supraconducteurs (en alliage de niobium-titane) sont commercialisés par **Westinghouse**. La même année, **Brian Josephson** prévoit théoriquement qu'un courant peut circuler à travers un isolant mince séparant deux supraconducteurs. Ce phénomène, qui porte son nom (**l'effet Josephson**), est utilisé dans les SQUID. Josephson recevra le prix Nobel en 1973.
- .
- .
- .
- **En 2016**, une température critique > 200 K est observée dans de l'**hydrure de soufre (Sulfanyle)**. Bien qu'apparemment due au hasard, cette découverte a en fait été prédite par le théoricien **Neil Ashcroft** dès 1968, sur la base de la **supraconductivité conventionnelle** (Voir début du paragraphe). L'expérience a cependant nécessité l'imposition d'une très forte pression, > 50 GPa.



Le liquéfacteur d'hélium utilisé par K. Onnes et son équipe lors de la découverte de la supraconductivité dans le mercure - Museum Boerhaave, Leiden.

(Source : https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/7/79/Museum_Boerhaave_-_Helium_Liquefier.jpg)

3. Application dans l'agroalimentaire

Les défis majeurs de l'industrie alimentaire sont assez nombreux. Mais parmi eux, il y en a quelques-uns qui revêtent d'une importance particulière :

- Qualité du produit.
- Contrôle de l'activité bactérienne.
- Préservation de l'apparence et de la couleur du produit.
- Solution de surgélation respectueuse de l'environnement.
- ...

La surgélation cryogénique a été mise en place dans le but d'aider les produits à conserver leur hydratation naturelle sans perte de poids.



Surgélation cryogénique et nettoyage par cryogénie

(Source : <https://www.striana.fr/wp-content/uploads/cryog%C3%A9nie.jpg>)

Dans le **secteur de l'agroalimentaire**, la **cryogénie** est utilisée en effet pour **conserver les aliments**. Ceux-ci sont plongés dans de l'azote liquide et gèlent quasi instantanément. Une fois réchauffé, l'aliment est récupéré dans le même état que celui dans lequel il était au moment de sa surgélation.

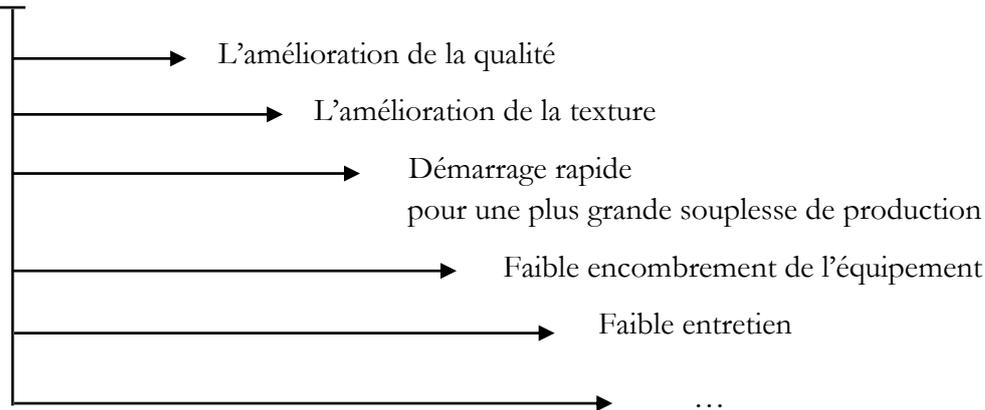
➤ En quoi consiste la surgélation cryogénique ?

La **surgélation cryogénique** est en réalité la seule méthode qui puisse garantir la préservation des membranes cellulaires des aliments grâce à la vitesse de la descente en froid. C'est une technique de froid qui met en œuvre directement l'azote ou le gaz carbonique^{*}. Il faut dire que la cryogénie a su faire preuve en tous points.

En plus d'être une solution de surgélation qui prône le respect de la nature, la **surgélation rapide par cryogénie** présente aussi d'autres avantages.

* L'utilisation des gaz cryogéniques est une solution alternative, techniquement intéressante par rapport au froid mécanique dans les procédés de refroidissement et de surgélation de produits alimentaires. Les deux principaux fluides utilisés sont l'azote et le dioxyde de carbone.

On peut par exemple parler de :



➤ Le principe ?

Le principe est simple. Grâce à la vaporisation de certains gaz liquéfiés, au contact direct d'aliments, on note une absorption de leur chaleur et énergie afin de les refroidir très vite.

La cryogénie peut intervenir depuis la production jusqu'à la vente des produits alimentaires surgelés. Elle permettra de maintenir les aliments en parfait état.

La **surgélation cryogénique** représente aussi le meilleur moyen en vue de surgeler les aliments possédant une haute valeur ajoutée (plats surgelés, viandes, poissons, champignons, etc.).

➤ Lutter contre les différentes sources de contamination grâce à la cryogénie :

La cryogénie n'intervient pas seulement pour assurer la surgélation dans le domaine de l'industrie agroalimentaire. En effet, étant donné qu'il s'agit là d'un secteur particulièrement exigeant, il a fallu rehausser le niveau.

Face aux exigences et normes relatives à l'hygiène et à la propreté, la lutte contre les différentes sources de contamination est plus que jamais engagée. La majeure partie de ces différences surviennent lors de la transformation et du conditionnement d'aliments. Alors même si le nettoyage n'est pas réellement perçu comme étant une garantie de décontamination, il n'en reste pas moins qu'il peut s'agir d'une étape nécessaire à l'élimination des corps étrangers avant la désinfection.

La cryogénie fait partie de ces procédés qui sont parvenus à bien faire leurs preuves.

(Source 1 : <https://www.striana.fr/la-cryogenie-dans-lindustrie-alimentaire-surgelation-cryogenique-et-nettoyage-par-cryogenie/>)

(Source 2 : <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/procedes-chimie-bio-agro-th2/operations-unitaires-du-genie-industriel-alimentaire-42430210/refrigeration-et-surgelation-cryogeniques-en-agroalimentaire-f3247/>)