



Procédés basse énergie pour la production d'émulsions très concentrées huile dans eau : caractérisation, intensification et applications

Sylvain Caubet

► To cite this version:

Sylvain Caubet. Procédés basse énergie pour la production d'émulsions très concentrées huile dans eau : caractérisation, intensification et applications. Physique [physics]. Université de Pau et des Pays de l'Adour, 2010. Français. NNT : . tel-00609838

HAL Id: tel-00609838

<https://theses.hal.science/tel-00609838>

Submitted on 20 Jul 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 DOCTORAT

en vue d'obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE PAU ET DES PAYS DE L'ADOUR

par

Sylvain CAUBET

PROCEDES BASSE ENERGIE POUR LA PRODUCTION D'EMULSIONS TRES CONCENTREES HUILE DANS EAU : CARACTERISATION, INTENSIFICATION ET APPLICATIONS.

*Soutenance prévue, après avis des rapporteurs,
le 3 Décembre 2010 devant le jury composé de :*

Mme. Christine DALMAZZONE	Rapporteur
Mme. Véronique SCHMITT	Rapporteur
M. Christophe BARAVIAN	Examinateur
M. Christophe DICHARRY	Examinateur
Mme Catherine XUEREB	Examinateur
M. Kamal EL OMARI	Co-directeur de thèse
M. Bruno GRASSL	Co-directeur de thèse
M. Yves LE GUER	Directeur de thèse
M. Hervé DELEUZE	Invité

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE	7
1. LE MONDE DES EMULSIONS TRES CONCENTREES (ETC)	11
1.1. Définitions	11
1.1.1. Emulsion	11
1.1.2. Emulsions très concentrées	12
1.1.3. Fraction volumique d'empilement maximum	13
1.2. Rhéologie : des généralités aux comportements des émulsions concentrées	14
1.2.1. Rhéologie, notions et définitions	14
1.2.1.1. « Tout s'écoule »	14
1.2.1.2. Grandeurs et comportements rhéologiques	15
1.2.2. Comportements rhéologiques des émulsions	20
1.2.2.1. Les émulsions diluées	20
1.2.2.2. Les émulsions intermédiaires	22
1.3. Généralités sur la rhéologie des émulsions concentrées	24
1.3.1. Les ETC : des fluides viscoélastiques fortement rhéofluidifiants	24
1.3.1.1. Les causes de l'élasticité	24
1.3.1.2. Etude dynamique dans le domaine linéaire	25
1.3.1.3. Viscosité des émulsions très concentrées (ETC)	26
1.3.2. Influence de la distribution et de la taille des gouttes dispersées	28
1.3.3. Principaux modèles rhéologiques appliqués aux émulsions concentrées	30
1.3.3.1. Modules visqueux et élastique	31
1.3.3.2. Viscosité	33
1.3.3.3. Bilan	35
1.4. Formation des émulsions concentrées	36
1.4.1. Rupture des gouttes	36
1.4.1.1. En régime turbulent	37
1.4.1.2. En régime laminaire	38
1.4.2. Méthodes et appareillages classiques	39
1.4.2.1. Les mélangeurs avec agitateur	40
1.4.2.2. Les mélangeurs statiques	42
1.4.2.3. Les membranes	43
1.4.3. Tableau récapitulatif	45
2. LE MELANGEUR A DEUX BARREAUX EN MODE CUVE (MDB-CUV)	47
2.1. Matériels et méthodes	48
2.1.1. Le mélangeur : historique et description	48
2.1.1.1. Naissance du mélangeur à deux barreaux en mode cuve (MDB-Cuv)	48
2.1.1.2. Description du MDB-Cuv et du protocole opératoire pour la réalisation d'ETC.	49
2.1.2. Choix de l'huile et du tensioactif	52
2.1.2.1. L'huile de ricin	52
2.1.2.2. Le tensioactif	53
2.1.3. Outils et méthodes d'analyse des ETC	58
2.1.3.1. Les mesures rhéologiques	58
2.1.3.2. La mesure de la taille et de la polydispersité des gouttes	59
2.1.3.3. La mesure de la tension de surface	61

2.2.	Nombres adimensionnels et régime de mélange	61
2.2.1.	Nombre de puissance, nombre de Reynolds	61
2.2.2.	Courbes de puissance et régime d'écoulement	62
2.2.2.1.	Généralités	62
2.2.2.2.	Cas du MDB-Cuv	63
2.3.	Influence de la fraction volumique d'huile dispersée	69
2.3.1.	Influence sur la taille des gouttes	69
2.3.2.	Influence sur la viscosité	71
2.4.	Influence de la vitesse de rotation et du temps d'émulsification	73
2.4.1.	Influence sur la taille des gouttes	73
2.4.2.	Influence sur la rhéologie de l'ETC	79
2.4.2.1.	Evolution de la viscosité	79
2.4.2.2.	Détermination des lignes de courant	84
2.4.2.3.	Evolution des modules visqueux et élastiques	88
2.4.2.4.	Evolution du nombre Capillaire	92
2.5.	Influence du tensioactif et de la salinité	94
2.6.	Etude énergétique	95
2.6.1.	Bilan énergétique du MDB-Cuv lors de la formation d'ETC.	95
2.6.1.1.	Evolution de la puissance fournie lors de l'émulsification	95
2.6.1.2.	Relation énergie / TDG et comparaison aux autres mélangeurs	98
2.6.1.3.	Comparaison du MDB-Cuv aux autres mélangeurs	100
2.6.2.	Validation du concept de Metzner-Otto appliqué à l'émulsification dans le MDB-Cuv	101
2.7.	Diagramme de faisabilité	102
2.7.1.	Construction du diagramme	102
2.7.2.	Utilisation du diagramme de faisabilité : réalisation de mousse de polymère (« PolyHIPE »)	105
2.8.	Conclusion de l'étude de la réalisation directe d'ETC dans le MDB-Cuv	110
3.	LE MELANGEUR A DEUX BARREAUX EN MODE CONTINU (MDB-CONT)	113
3.1.	Présentation du dispositif et du protocole de réalisation continu d'ETC	114
3.1.1.	Description du MDB-Cont	114
3.1.1.1.	Eléments constitutifs	114
3.1.1.2.	Eléments de caractérisation et de contrôle du mélange.	115
3.1.1.3.	Choix des fluides	116
3.1.1.4.	Modes et débits d'alimentation en fluide du mélangeur	117
3.1.1.5.	Protocole de réalisation d'ETC en continu dans le MDB-Cont	118
3.1.2.	Définition du temps de séjour moyen t_s	119
3.2.	Etude de la formation de l'ETC en continu dans le MDB-Cont	120
3.2.1.	Etude de l'évolution de la taille des gouttes	121
3.2.1.1.	Evolution de la distribution de la taille des gouttes	121
3.2.1.2.	Evolution des diamètres moyens et de Sauter dans le MDB-Cont	123
3.2.1.3.	Comparaison au MDB-Cuv	124
3.2.2.	Evolution de la rhéologie et de la composition de l'ETC dans le MDB-Cont	127
3.2.2.1.	Etude rhéologique	127
3.2.2.2.	Evolution de la composition	129
3.3.	Etude énergétique	132
3.3.1.	Mise en évidence des différents régimes	132
3.3.2.	Comparaison au MDB-Cuv	136
3.4.	Bilan sur le MDB-Cont	139

4. UTILISATION « CLASSIQUE » DU MDB-CUV POUR LA REALISATION D'ETC	141
4.1. Contexte	141
4.2. Etude de faisabilité d'une ETC de façon « directe » dans le MDB-Cuv	142
4.2.1. Composition et viscosité des phases en présence	142
4.2.2. Position sur le diagramme de faisabilité	143
4.3. Réalisation de l'émulsion concentrée	144
4.3.1. Protocole utilisé	144
4.3.1.1. Sélection de la vitesse de rotation du gros barreau.	144
4.3.1.2. Mode opératoire	145
4.3.2. Résultats obtenus	146
4.3.2.1. Fraction volumique maximale en phase dispersée atteinte	146
4.3.2.2. Caractéristiques de l'émulsion obtenue	147
4.4. Conclusion	151
CONCLUSION GENERALE	153
NOTATIONS ET SYMBOLES	157
BIBLIOGRAPHIE	161
ANNEXES	173
I. Publication AIChE : A low-energy emulsification batch mixer for concentrated oil-in-water emulsions	173
II. Table des huiles, des solutions aqueuses, des viscosités, des gradients de vitesse et des tensions de surface utilisés pour la construction du diagramme de faisabilité	177
III. Thermal properties of non crystallizable oil-in-water highly concentrated emulsions	183

Introduction générale

Ces dernières décennies, la demande et la consommation mondiale d'énergie n'ont cessé d'augmenter. Aujourd'hui encore, 80% de cette énergie est fournie par les énergies fossiles dont la principale est le pétrole [1]. Toutefois, les ressources en huile conventionnelle ont considérablement diminué ces dernières années. Ainsi, les principales compagnies pétrolières se tournent de plus en plus vers l'exploitation des huiles lourdes qui constituent, à l'heure actuelle, la plus importante ressource en hydrocarbure [2-3]. Cependant, ces pétroles lourds et extra-lourds ont une viscosité très élevée, comprise entre 10^{-1} et plus de 100 Pa.s [4]. Cette viscosité rend difficile leur exploitation et leur transport si bien qu'actuellement, seulement 5% de ces ressources, présentes essentiellement au Canada et au Venezuela [5-6], sont produites.

Afin de les exploiter différentes techniques de production sont aujourd'hui mises en place, en fonction de la configuration du site exploité. Au Venezuela, les bruts extra-lourds de la ceinture de l'Orénoque sont issus de réservoirs sableux non consolidés, et maintenus à des températures de l'ordre de 50°C. Ils sont alors suffisamment mobiles pour permettre une extraction par production dite froide. Cette méthode consiste à diluer ces bruts, avec du naphta par exemple, afin de les fluidifier un peu plus pour permettre d'en extraire davantage. Pour les bruts lourds et extra-lourds du Canada, la problématique est différente. En effet ces bruts présents sur la province de l'Alberta sont constitués de sables bitumineux peu enfouis (< 100 m), mais maintenus à une température inférieure à une dizaine de degrés. Ils sont alors extrêmement visqueux ce qui empêche la mise en place de la méthode de récupération froide, appliquée au Venezuela. L'exploitation de ces bruts canadiens s'effectue alors par le biais de mines à ciel ouvert. Bien que cette technique assure un taux de récupération important, elle ne concerne que les gisements très peu enfouis, soit seulement 10% de ces réserves canadiennes. De ce fait des méthodes de production dites chaudes telles que l'injection de vapeur (SAGD – Steam Assisted Gravity Drainage), ont été développées et sont également utilisées actuellement, afin d'abaisser par chauffage la viscosité de ces bruts lourds, pour permettre leur exploitation [7]. Ces techniques bien qu'ayant un taux de récupération relativement important, restent très coûteuses en énergie sont écologiquement désastreuses. Ainsi de nombreuses études sont effectuées afin de diminuer les coûts énergétiques de ces méthodes ; de nouvelles techniques sont développées, telles que des méthodes combinées solvant/vapeur (ES-SAGD), la combustion in situ d'une partie du brut, etc.

L'origine du projet dans lequel s'inscrit cette thèse, vise à développer une méthode alternative de production de ces bruts lourds et extra-lourds, par leur mise en émulsion dans l'eau. Cette méthode déjà utilisée dans le transport [8-10] (et non la production) des bruts lourds, permet d'abaisser leur viscosité en réalisant des émulsions contenant typiquement 70% de pétrole. Ainsi la réalisation de ces émulsions in-situ permettrait l'extraction puis le transport du brut dans le puits de production et enfin, l'affinage après rupture de l'émulsion. Notons que les émulsions pétrolières peuvent également être utilisées directement comme combustible [11-12]. Dans ce contexte, précédemment à ce travail de thèse, différentes études effectuées en partenariat entre le Laboratoire de Thermique Energétique et Procédés (LaTEP), l'Equipe de Physique et Chimie des Polymères (EPCP de l'IPREM) et l'Institut Français du Pétrole (IFP) ont permis de développer un nouveau mélangeur. Ce mélangeur à deux barreaux en cuve (MDB-Cuv) permet d'effectuer des émulsions très concentrées (ETC) d'huiles visqueuses dans l'eau. Différents essais ont ainsi montré la possibilité de réaliser des ETC de brut de Zuata (Venezuela) dans une solution aqueuse au moyen de ce MDB-Cuv. Cette thèse présente un pas supplémentaire vers la compréhension et la caractérisation du procédé d'émulsification dans le MDB, et vers l'aboutissement de ce projet ambitieux, qui est la mise en place dans un puits de ce nouveau mélangeur. Néanmoins les émulsions très concentrées (ETC) étant utilisées dans de nombreux domaines tels que l'agroalimentaire, la cosmétique, etc. [13-18] nous nous efforcerons de ne pas limiter l'étude au seul domaine pétrolier.

Dans un premier Chapitre des définir et d'expliquer vont être apportées afin de définir et de comprendre ce que sont les ETC ; quelles sont leurs particularités ; comment elles se forment ; et pourquoi leur réalisation n'est pas toujours simple à mettre en œuvre, avec des émulsionneurs classiques de type Ultra-Turrax, moulins colloïdaux, etc.

Le second Chapitre est consacré au travail de recherche et de développement, visant à étudier le procédé de réalisation en une seule étape d'ETC d'huile visqueuse dans l'eau, avec le mélangeur à deux barreaux en mode cuve (MDB-Cuv). Le régime de mélange et le mode de rupture des gouttes lors de l'émulsification vont être caractérisés. L'analyse de l'influence de différents paramètres va permettre d'apporter une description, une compréhension et un contrôle plus précis du procédé d'émulsification « directe » dans le MDB-Cuv. Ce procédé sera ensuite quantifié énergétiquement, afin de comparer les performances du MDB-Cuv à celles d'émulsionneurs plus classiques. Un domaine de faisabilité de production d'ETC en une seule étape va également être défini.

Le Chapitre 3 est dédié à l'étude d'un procédé de réalisation en écoulement continu d'ETC dans un mélangeur à deux barreaux adapté à ce mode de fonctionnement, le MDB-

Cont. Pour ce faire, il va tout d'abord être présenté comment le transfert du procédé cuve, en un procédé continu a été réalisé. Nous allons ensuite chercher à comprendre et à caractériser la formation continue d'ETC dans ce MDB-Cont. Une première comparaison entre les procédés en cuve et en continu va alors être effectuée, afin de valider ce transfert cuve – continu, qui relève d'un véritable challenge dans le domaine des procédés, en terme d'intensification.

Le dernier Chapitre est un chapitre d'ouverture vers d'autres applications, qui présente les premiers résultats d'une nouvelle étude, effectuée en collaboration avec une équipe de l'ISM de l'Université de Bordeaux 1. Nous verrons qu'il est possible, en changeant le protocole utilisé, d'étendre le champ d'utilisation du MDB-Cuv pour la réalisation d'ETC, à des fluides jusqu'alors hors du domaine de faisabilité déterminé.

1. Le monde des émulsions très concentrées (ETC)

Les Emulsions Très Concentrées (ETC) sont des émulsions pour lesquelles la concentration de la phase dispersée est telle, que la fraction volumique d'empilement maximum Φ_m est dépassée. Cette caractéristique confère à ces systèmes des propriétés rhéologique, structurale, optique, etc. particulières. Les ETC sont utilisées dans de nombreux domaines tels que l'agroalimentaire, la cosmétique, la pétrochimie, etc. L'un des principaux facteurs discriminant leur utilisation pour une application donnée est leur rhéologie [19].

Après avoir définis les termes émulsion, émulsion très concentrée, et fraction volumique d'empilement compact maximum, quelques notions élémentaires de rhéologie sont apportées en deuxième partie de ce chapitre. Puis, ces notions appliquées aux émulsions, nous permettrons de différencier les émulsions diluées, les émulsions intermédiaires et les émulsions très concentrées. Dans une troisième partie, une description plus détaillée de la rhéologie particulière des ETC est effectuée. Nous verrons alors d'où proviennent ces spécificités rhéologiques, comment elles se caractérisent, quels sont les principaux facteurs influents et les modèles utilisés. Enfin la dernière partie du Chapitre 1 est dédiée à la formation des émulsions en général, et des ETC en particulier. Nous décrirons pour cela les principaux régimes de rupture des gouttes, ainsi que les méthodes et les appareillages classiquement utilisés lors de l'émulsification.

1.1. Définitions

1.1.1. Emulsion

Une émulsion est un cas particulier de colloïde dont les deux substances liquides en présence sont appelées des phases. L'une de ces phases est continue ; l'autre, discontinue, est dispersée dans la première, sous forme de petites gouttelettes. Un agent appelé tensioactif (ou surfactant) assure la stabilité du mélange. Les émulsions sont souvent composées d'une phase aqueuse (eau, vinaigre, etc.) et d'une phase huileuse (huile d'olive, de soja, etc.). Une émulsion huile dans eau (H/E), représentée à la Figure 1 a), est composée d'une phase huileuse dispersée dans une phase aqueuse. Au contraire, la Figure 1 b) schématise une

émulsion eau dans l'huile (E/H)¹. Une émulsion E/H est plus grasse au toucher, car ce sens correspond majoritairement à la nature de la phase externe. On peut également trouver des émulsions multiples H/E/H ou E/H/E, comme illustré par la Figure 1 c).

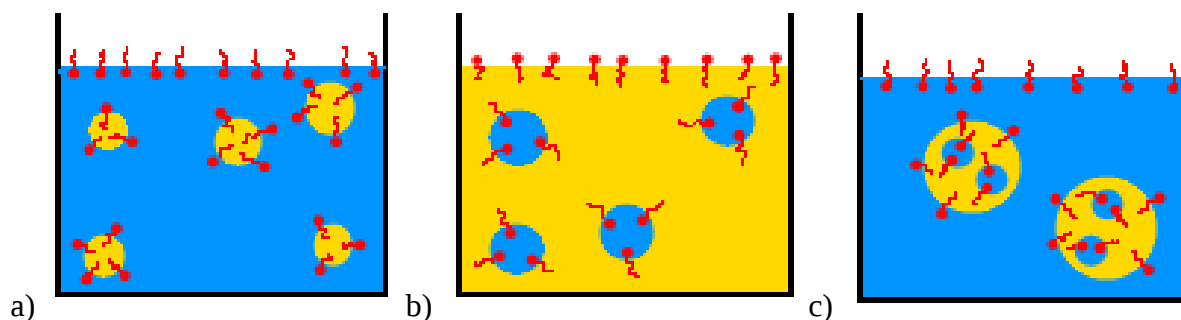


Figure 1 : Les différents types classiques d'émulsion : a) émulsion huile dans eau (H/E) ; b) émulsion eau dans huile E/H ; c) émulsion double eau dans huile dans eau E/H/E. Le tensioactif est représenté en rouge.

1.1.2. Emulsions très concentrées

Les émulsions très concentrées (ETC) ou concentrées – on ne fera pas de différence entre ces termes lors de cette thèse, sont des émulsions dont la fraction volumique de la phase dispersée Φ est supérieure à la fraction volumique d'empilement maximum Φ_m . Comme le montre la Figure 2, au delà de cette fraction volumique ($\Phi > \Phi_m$), les gouttes du liquide dispersé se compriment et se présentent sous la forme de polyèdres. Les gouttelettes sont alors séparées que par un mince film de phase continue [22]. Cette particularité morphologique est en partie responsable des propriétés physiques et notamment rhéologiques, spécifiques aux ETC [22-23], dont nous discuterons par la suite, à la section 1.3.

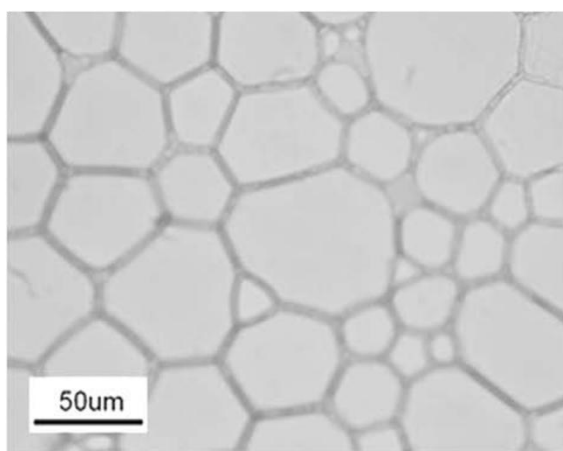


Figure 2 : Photographie au microscope d'une émulsion très concentrée (ETC) contenant 80% de n-nonane dans l'eau [24].

¹ Les termes « directe » et « indirecte » sont parfois rencontrés pour qualifier des émulsions H/E et E/H respectivement. Néanmoins, il est des domaines dans lesquels ces conventions sont inversées [20-21]. Ainsi, dans ce manuscrit, ces termes ne seront pas employés pour distinguer et qualifier le sens des émulsions.

1.1.3. Fraction volumique d'empilement maximum

L'empilement compact est par définition la façon d'agencer des sphères dans l'espace afin d'obtenir la plus grande densité de sphères sans que celles-ci ne se recouvrent ou ne se déforment.

En 1611, l'astronome Johannes Kepler conjectura, dans un opuscule adressé à son ami Johannes Matthaeus Wacker von Wackenfels, et intitulé « *Strena seu nive sexangula* » (l'Eternelle ou la neige séculaire), que pour un empilement de sphères identiques, l'empilement le plus compact est de type hexagonal (polygone régulier sexangulaire) [25]. La compacité² de ces structures étant alors égale à 74%³. Dans la pratique, cet empilement compact s'obtient de la manière la plus intuitive qui soit. On le retrouve notamment sur les étales de vendeurs marchés soucieux d'optimiser leur emplacement comme en témoigne la Figure 3 a).

Pour ce faire, les sphères constituant la première couche (A) de l'empilement sont positionnées sur un même plan de manière à former un réseau compact de triangles équilatéraux. Une seconde couche (B), ayant une structure identique à la première, est alors déposée de sorte que les sphères qui la constituent s'insèrent au maximum dans les interstices du premier plan compact A. La troisième couche compacte est placée de manière identique sur la B. Les centres de ses sphères s'alignent alors soit, comme le montre la Figure 3 b), au dessus de ceux de chaque sphère de la première (répétant alors la couche A) soit, comme sur la Figure 3 c), au dessus des centres des différents interstices de cette couche A (formant alors une couche C) [27]. Cette double possibilité de placement se reproduit lors de l'ajout des couches supplémentaires. Il existe de ce fait une infinité de types d'empilements compacts en fonction de la succession de ces couches A, B, C et, de la périodicité de l'empilement. Ces empilements peuvent alors être de type ABABA... (hexagonal compact); de type ABCABCAB... (cubique face centré); de type ABCBABCBA...; etc. Toutefois, quelque soit l'agencement de ces structures, chacune des sphères est entourée de douze sphères identiques. Ces empilements compacts ont une densité de sphère égale à la densité maximale pour un empilement de sphères identiques : 74%.

² Rapport du volume total des sphères sur le volume total du contenant.

³ Il a fallu attendre près de 400 ans pour que cette conjecture reçoive une démonstration mathématique publiée par Thomas Hales dans le journal *Annals of Mathematics*. Toutefois cette démonstration (qui s'étend sur plus de 250 pages) est extrêmement complexe si bien que les douze éminents relecteurs n'ont pu valider cette démonstration qu'à 99% [26]. Thomas Hales a donc entrepris une validation de sa preuve via l'utilisation d'outils informatiques qui selon lui durera vingt ans. Cette conjecture qui est l'une des plus évidentes et des plus intuitives qui soient devra donc encore patienter avant de s'élever au rang de théorème.

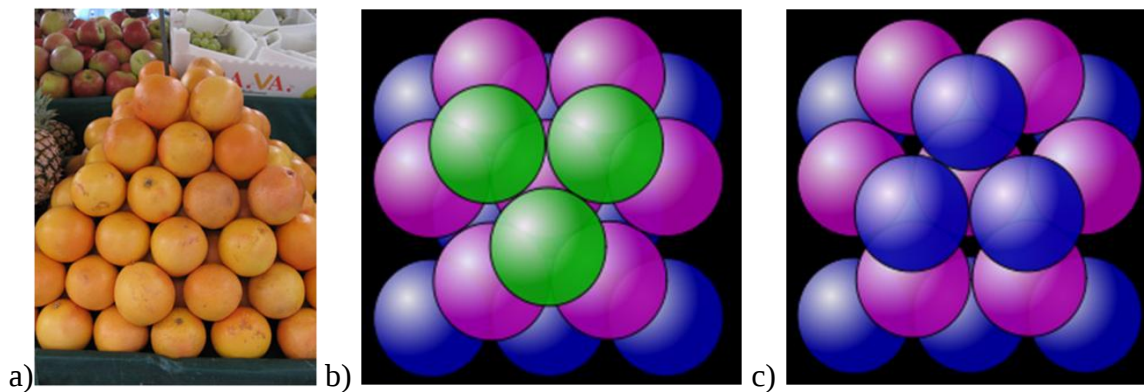


Figure 3 : a) Exemple d'empilement compact utilisé « intuitivement » au quotidien. b) Empilement compact de type cubique face centré (ABC). c) Empilement compact de type hexagonal compact (ABA).

Atteindre l'empilement compact nécessite donc une certaine organisation qui n'est pas toujours possible, souhaitée ou réalisée. Ainsi, des sphères identiques, disposées au hasard les unes auprès des autres n'occuperont au maximum que 64% de l'espace disponible [28-29]. Au contraire, des arrangements structurés de sphères non identiques pourront atteindre des compacités supérieures à 80% [30]. La valeur de la compacité maximale d'un système composé de sphères dépendra donc de l'arrangement et de la diversité des diamètres de ces sphères. Dans une émulsion, les sphères représentent les gouttes de la phase dispersée.

Dans cette thèse, nous appellerons alors la fraction volumique d'empilement maximum (Φ_m) la fraction volumique de la phase dispersée à laquelle, la compacité de l'émulsion est maximale. Au-delà de Φ_m , dont la valeur dépend de l'organisation de l'empilement, les gouttelettes dispersées sont déformées. Elles adoptent alors une forme polyédrique comme le montre la Figure 2.

1.2. Rhéologie : des généralités aux comportements des émulsions concentrées

1.2.1. Rhéologie, notions et définitions

1.2.1.1. « Tout s'écoule »

D'après la définition, la rhéologie de « *rhéo-* » (couler) et « *-logie* » (étude) est la science de la matière en écoulement [31]. Vaste affaire que celle-ci puisque comme l'a si bien dit Héraclite, philosophe grec ayant vécu entre l'an 576 et 480 avant J.C. : « *Panta Rei* » (Tout s'écoule). Avant lui déjà, le chant de la prêtresse biblique Déborah mentionne : « Les montagnes coulèrent devant l'Eternel ». Bien entendu, ces références replacées dans leurs contextes sont d'avantages des formules poétiques, spirituelles ou encore philosophiques que

des constatations scientifiques. Toutefois, force est d'admettre, que d'un point de vue rhéologique, ces déclarations sont justes et, « tout s'écoule » bel et bien à condition « d'attendre suffisamment longtemps ». Comment donc faire « rhéologiquement » la différence entre matière solide et liquide ? La réponse à cette question est dans... le nombre de Deborah, instauré par le Professeur Markus Reiner, l'un des fondateurs de la discipline [32]. Ce nombre adimensionnel de Deborah (De) est, suivant l'équation (1), le rapport entre le temps de relaxation du matériau⁴ t_{rel} et le temps d'observation⁵ t_{obs} .

$$De = \frac{t_{rel}}{t_{obs}} \quad (1)$$

Ainsi, plus le nombre de Deborah sera élevé plus le matériau considéré sera solide, sur l'échelle de temps considérée (et inversement). De ce fait pour nous, pauvres mortels, une montagne dont le temps de relaxation est de l'ordre de 10^{13} secondes nous paraîtra solide ($De \gg 1$). Mais, à une échelle supérieure (celle du milliard d'année), celles-ci sont des fluides qui s'écoulent ($De \ll 1$). La frontière rhéologique entre fluide et solide n'est donc que relative (Einstein n'est jamais bien loin). Cependant, les propriétés et les comportements rhéologiques diffèrent selon que l'on considère un milieu fluide ou un milieu solide.

Dans cette étude, nous nous consacrerons exclusivement à la rhéologie des liquides (dont font parties les émulsions) que nous pourrions donc définir comme des matériaux qui s'écoulent à une échelle de temps humaine. Comme nous le verrons, cette seule catégorie des liquides regroupe un bon nombre de comportements rhéologiques différents. Ainsi, l'eau, la mayonnaise ou encore le dentifrice ne s'écoulent pas de la même manière.

L'enjeu de la rhéologie est donc de caractériser par des grandeurs et des lois ces différences de comportement afin de pouvoir les comparer, les classer, les différencier, les comprendre ou encore les modifier. Ce sont quelques unes de ces principales grandeurs et lois de comportement qui sont présentées à présent.

1.2.1.2. Grandeurs et comportements rhéologiques

1.2.1.2.1. Viscosité et comportements associés

La première, la plus répandue et la plus « palpable » des caractéristiques d'un fluide, en matière d'écoulement, est sa **viscosité**. La viscosité exprime la résistance d'un fluide à entrer en mouvement, lorsque celui-ci est soumis à un écoulement uniforme et sans turbulence. Plus la viscosité d'un fluide est élevée, plus sa capacité à s'écouler diminue. Ainsi,

⁴ Temps caractéristique du matériau nécessaire pour que celui-ci retourne à l'équilibre suite à une déformation.

⁵ Temps caractéristique d'une expérience ou d'une simulation testant la réponse du matériau.

un fluide compris entre deux surfaces planes dont l'une seulement est au repos (étalement de peinture, de crème, de confiture etc.) sera soumis à un mouvement dit de cisaillement schématisé par la Figure 4. En considérant l'hypothèse de non-glissement aux parois, la couche de liquide en contact avec la surface fixe aura une vitesse nulle. Au contraire, la couche en contact avec la paroi mobile sera entraînée la même vitesse que celle-ci. Entre ces deux vitesses, le fluide évoluera en fines couches ayant chacune une vitesse d'entraînement différente. Il s'instaurera alors un **gradient de vitesse** $\dot{\gamma}$ [s^{-1}] (ou taux de cisaillement ou vitesse de cisaillement ou vitesse de déformation) entre ces différentes couches. De plus, entre ces couches de liquide naissent des forces de frottement qui, une fois rapportées à l'unité de surface, sont appelées **contrainte de cisaillement** τ [Pa] (Figure 4).

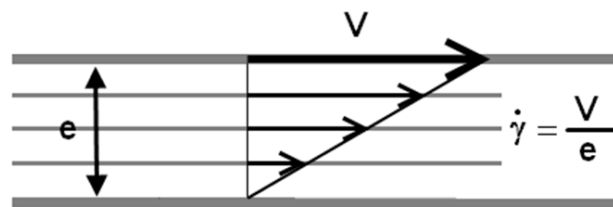


Figure 4 : Ecoulement de cisaillement simple d'un fluide entre une plaque en mouvement (à la vitesse V) et une plaque fixe.

Il existe alors, pour les fluides visqueux, une relation linéaire entre contrainte et vitesse de cisaillement. Cette grandeur qui permet de les lier l'une à l'autre est la viscosité dynamique η [Pa.s] qui est en fait le rapport entre ces deux grandeurs⁶.

$$De = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (2)$$

Classiquement, la première étape d'une étude rhéologique consiste à représenter l'évolution de la viscosité en fonction du gradient de vitesse (ou de la contrainte en fonction du taux de cisaillement). On distinguera alors comme le montre la Figure 4 :

- Les fluides **newtoniens**, tels que l'eau, pour lesquels la viscosité reste constante quelque soit la vitesse de cisaillement ;
- Les fluides **rhéoépaississants**, tels que le mélange eau farine de maïs, se caractérisent par l'augmentation de leur viscosité avec le gradient de vitesse ;
- Les fluides **rhéofluidifiants** pour lesquels la viscosité diminuera avec l'augmentation du gradient de vitesse. Cette catégorie de fluide est la plus

⁶ On utilise parfois la viscosité cinématique ν [m^2s^{-1}] qui se définit comme étant la viscosité dynamique divisée par la masse volumique du fluide considéré. Cette viscosité cinématique ne sera plus utilisée dans la suite de ce manuscrit ; le terme viscosité employé seul désignera donc la viscosité dynamique.

répandue et, les exemples les plus courants sont le yaourt, la mayonnaise, la peinture de bonne qualité (qui ne s'écoule plus une fois appliquée) etc.

- Les fluides **à seuil** (appelés aussi fluides plastiques) pour lesquels une certaine valeur de contrainte (τ_s) doit être dépassée pour que ceux-ci entrent en écoulement. Une fois cette contrainte dépassée, leur comportement sera généralement newtonien (fluides de Bingham) ou rhéofluidifiant (fluides de Herschel-Bulkley). Le dentifrice fait ainsi partie de cette catégorie que constituent les fluides à seuil.

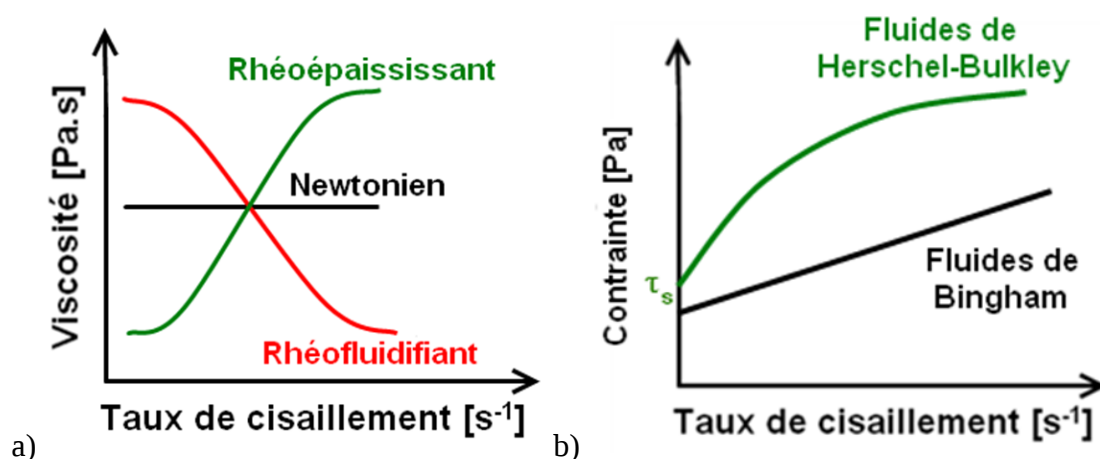


Figure 5 : a) Evolutions de la viscosité en fonction du taux de cisaillement pour les différents fluides « classiques » : rhéoépaississants, newtoniens et rhéofluidifiants. b) Evolution de la contrainte en fonction du taux de cisaillement pour les fluides à seuil.

Il existe des fluides bien plus complexes pouvant présenter un mélange, une succession de différents comportements. D'autre part, nous avons jusqu'alors sous entendu que ces comportements étaient indépendants du temps, de l'histoire mécanique du matériau. Or, ce n'est pas forcément le cas. Certains fluides par exemple (la mousse à raser, les suspensions naturelles d'argile, etc.) verront leur viscosité diminuer dans le temps s'ils sont soumis à un gradient de vitesse (ou à une contrainte) constante. Ces fluides sont appelés **fluides thixotropes** à condition que ce phénomène soit réversible. Ces fluides thixotropes sont rhéofluidifiants et la fluidification dépend également du temps. Ainsi, le cisaillement induit une déformation du matériau qui se traduira de façon différée dans le temps d'où une viscosité plus faible mesurée lors de la phase descendante d'une étude menée à gradient de vitesse croissant puis décroissant, comme cela est illustré Figure 6. Une fois au repos, le fluide thixotrope retrouvera après un temps dit de restructuration, sa structure et ses propriétés mécaniques originelles. Le phénomène inverse est appelé **rhéopexie** ou **antithixotropie**.

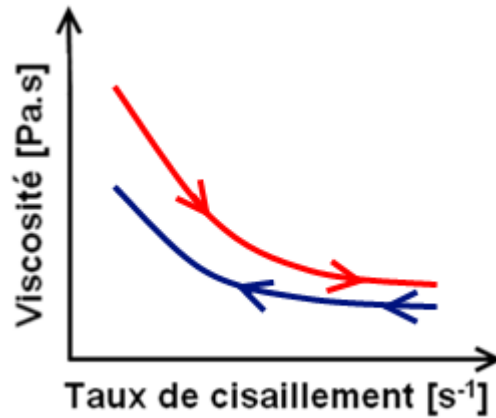


Figure 6 : Evolution de la viscosité d'un fluide thixotrope l'or d'une étude menée à gradient de vitesse croissant / décroissant.

1.2.1.2.2. Viscoélasticité et domaine linéaire

Nous avons précédemment distingué les fluides des solides par l'intermédiaire du nombre de Deborah. Si ce nombre est très inférieur à un, le matériau a un comportement de fluide pur. A l'inverse, si le nombre de Deborah est bien supérieur à l'unité, nous considérerons le matériau comme un solide pur. Mais bien entendu tout ne peut être noir ou blanc et, certains comportements ne seront ni purement fluide, ni purement solide ($De \sim 1$). Se sont ces **fluides** dits **viscoélastiques**, dont font partie les ETC, qui nous intéresseront par la suite. Pour illustrer ce comportement, prenons pour exemple le cas extrême qu'est la pâte de silicone, connue sous le nom commercial de « silly-putty » (Figure 7).



Figure 7 : Un exemple de fluide viscoélastique : la pâte de « silly-putty ».

Une fois en boule, cette pâte jetée au sol, rebondira. Puis, cette boule placée sur une table s'étalera au bout de quelques minutes. Ainsi pour des sollicitations rapides, c'est le caractère solide ou plus exactement élastique de cette pâte qui s'exprimera ($De \gg 1$). Au

contraire, pour des temps plus longs, son comportement sera apparenté à celui d'un fluide visqueux ($De \ll 1$). Entre les deux cohabiteront comportements visqueux et élastique.

L'étude de ces comportements s'effectuera par une analyse dynamique (oscillatoire). Le matériau considéré est alors soumis à une déformation sinusoïdale : $\gamma = \gamma_0 e^{i\omega t}$. La réponse en contrainte sera également sinusoïdale et aura la même pulsation mais sera déphasée : $\tau = \tau_0 e^{i\omega t + \delta}$. Contrainte et déformation sont reliées par l'équation (3) faisant intervenir le module de cisaillement complexe G^* pouvant lui-même être décomposé mathématiquement en partie réelle et imaginaire :

$$\tau(t) = G^* \gamma(t) \text{ avec } G^* = G' + iG'' \quad (3)$$

Ces modules G' et G'' décrivent respectivement les propriétés élastiques et visqueuses de l'échantillon. Ils sont donc couramment nommés **module élastique** (ou de conservation) et **module visqueux** (ou de perte) et, ont la grandeur d'une contrainte [Pa].

Ces grandeurs rhéologiques dynamiques dépendent bien évidemment du matériau considéré, de la température à laquelle s'effectue l'étude mais également de la fréquence du cisaillement.

Pour accéder aux caractéristiques originelles du matériau, l'étude oscillatoire doit être effectuée dans le domaine linéaire de l'échantillon. Dans ce domaine, contrainte et vitesse de déformation évoluent de façon proportionnelle attestant ainsi le fait que le matériau étudié ne subit aucune transformation significative (déchirement, modification de la position des particules...). Classiquement, afin de définir le domaine linéaire du matériau à une fréquence donnée, on représentera comme sur la Figure 8, la **déformation relative** (γ [%]) en fonction de la contrainte (τ [Pa]). La vitesse de déformation étant mathématiquement la dérivée de la déformation, cette dernière sera également proportionnelle à la contrainte dans le domaine linéaire du matériau (Figure 8). La première étape indispensable qui précède l'analyse fréquentielle est donc de déterminer ce domaine linéaire. Toutefois l'étendue de ce domaine dépend de la fréquence. Sa détermination devrait donc être menée pour chacune des fréquences étudiées. Néanmoins, l'étendue du domaine linéaire diminue généralement avec l'augmentation de la fréquence. Ainsi, sa détermination à la fréquence la plus élevée suffira à définir ce domaine dans la gamme étudiée et donc à déterminer la contrainte ou la déformation à sélectionner (comprise dans le domaine) pour l'étude dynamique en fréquence. Il est toutefois plus prudent de vérifier la validité de ce domaine à différentes fréquences clefs.

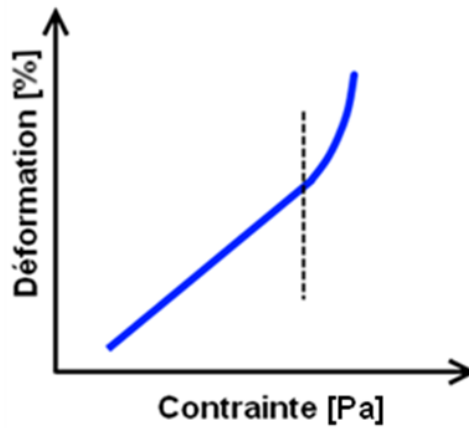


Figure 8 : Evolution de la déformation [%] en fonction de la contrainte [Pa] lors d'une étude dynamique à fréquence constante (échelle logarithmique). Le trait en pointillé représente la limite entre le domaine linéaire (à gauche) et le domaine non linéaire (à droite) du matériau à la fréquence étudiée.

Les références qui ont principalement été utilisées pour la rédaction de ces quelques notions de rhéologie se retrouvent dans le chapitre bibliographie aux renvois [31, 33-37].

1.2.2. Comportements rhéologiques des émulsions

Maintenant que les principales grandeurs, notions et lois de comportement rhéologique ont été présentées, nous aborderons quelques généralités concernant la rhéologie des émulsions.

Les émulsions peuvent être classées en trois grandes catégories en fonction de la fraction volumique de leur phase dispersée Φ (*i.e.* le volume de phase dispersée par rapport au volume total) : les émulsions diluées, les émulsions intermédiaires⁷ et les émulsions très concentrées [38]. Nous verrons alors comment, par l'intermédiaire de l'influence de Φ sur la rhéologie des émulsions, se différencient ces trois catégories. La rhéologie des ETC est quant à elle abordée plus en détail dans la section 1.3.

1.2.2.1. Les émulsions diluées

Les émulsions diluées sont celles pour lesquelles les gouttelettes de la phase dispersée sont suffisamment éloignées pour qu'il n'y ait pas d'interactions entre elles. Ces émulsions voient leur viscosité η_m augmenter de manière linéaire, avec la fraction volumique de la phase

⁷ Dans cette thèse, comme spécifié au paragraphe 1.1.2, les termes émulsions concentrées et émulsions très concentrées seront, sauf indication contraire, employés indifféremment. Ils désigneront les émulsions dont la fraction volumique de la phase dispersée est supérieure à la fraction volumique d'empilement maximum. Néanmoins, dans la littérature, les émulsions intermédiaires sont souvent nommées émulsions concentrées.

dispersée Φ . Une première relation liant viscosité η_m et Φ , donnée par l'équation (4), a été établie par Einstein pour des dispersions diluées de particules sphériques solides en 1906 :

$$\eta_m = \eta_c \left(1 + \frac{5}{2} \Phi \right) \quad (4)$$

avec η_c la viscosité de la phase continue.

Dans le cadre des émulsions (dispersion d'un liquide dans un autre liquide), on utilisera préférentiellement l'équation d'Einstein généralisée [39], équation (5), établie par Taylor en 1932 qui prend en compte l'influence de la viscosité de la phase dispersée (η_d) :

$$\eta_m = \eta_c \left[1 + \left(\frac{1 + 2.5 \frac{\eta_d}{\eta_c}}{1 - \frac{\eta_d}{\eta_c}} \right) \Phi \right] \quad (5)$$

Remarque : en faisant tendre la viscosité de la phase dispersée à l'infini (particule solide), on retrouve l'équation (4) établie par Einstein.

Au-delà d'une certaine valeur de la fraction volumique de la phase dispersée ($\Phi = 0.1 - 0.2$), l'approximation linéaire de l'évolution de la viscosité de l'émulsion avec Φ n'est plus adéquate. Les interactions entre les gouttelettes ne sont plus négligeables et, la viscosité augmente bien plus rapidement (de façon exponentielle) avec Φ [40-41], comme le montre la Figure 9. Nous qualifierons alors ces émulsions d'émulsions intermédiaires.

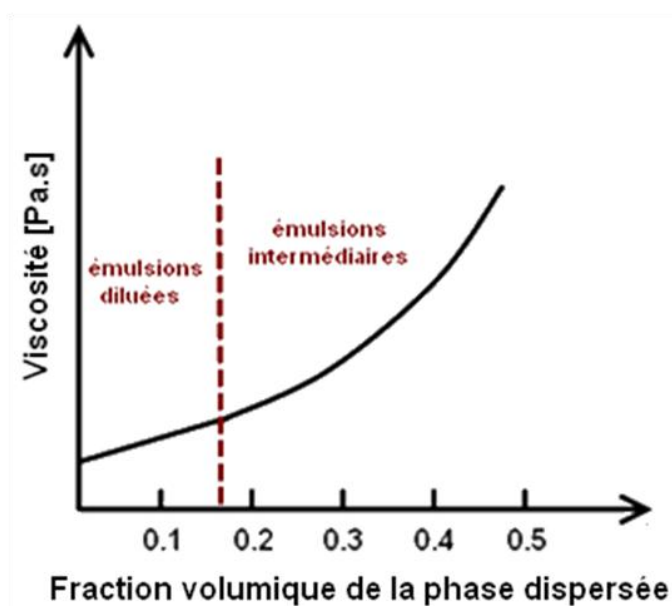


Figure 9 : Evolution de la viscosité η_m [Pa.s] des émulsions en fonction de la fraction volumique de la phase dispersée Φ .

1.2.2.2. Les émulsions intermédiaires

Les émulsions intermédiaires sont comprises entre les émulsions diluées (pour lesquelles les interactions entre gouttes dispersées sont négligeables) et les émulsions concentrées (pour lesquelles l'empilement maximum a été dépassé).

L'évolution de la viscosité d'une émulsion η_m en fonction de la fraction volumique de la phase dispersée Φ pour les émulsions intermédiaires a fait l'objet de nombreuses études donnant lieu à différents modèles.

Pour prendre en compte de les interactions entre les gouttelettes de la phase dispersée, Mooney [42] introduisit en 1951 la notion d'effet de compaction, de saturation (« crowding effect ») lors de l'augmentation de Φ . Il proposa alors, équation (6), un modèle permettant d'étendre l'équation (5) d'Einstein dans lequel apparait la fraction d'empilement maximum (Φ_m) :

$$\eta_m = \eta_c \exp\left(\frac{2.5\phi}{1 - \frac{\phi}{\phi_m}}\right) \quad (6)$$

En 1959, Dougherty et Krieger reprirent ce concept d'empilement maximum et afin d'améliorer un modèle précédemment proposé par Brinkman et Roscoe en 1952 proposèrent la relation (7) suivante :

$$\eta_m = \eta_c \left(1 - \frac{\phi}{\phi_m}\right)^{-2.5\phi_m} \quad (7)$$

Plus récemment, en 2001, à partir de l'équation de Mooney et de celle de Dougherty et Krieger, Pal a respectivement développé deux nouveaux modèles, donnés par les équations (8) et (9) [43] :

$$\eta_m \left[\frac{2 \frac{\eta_m}{\eta_c} + 5 \frac{\eta_d}{\eta_c}}{2 + 5 \frac{\eta_d}{\eta_c}} \right]^{\frac{3}{2}} = \eta_c \exp\left(\frac{2.5\phi}{1 - \frac{\phi}{\phi_m}}\right) \quad (8)$$

$$\eta \left[\frac{2 \frac{\eta_m}{\eta_c} + 5 \frac{\eta_d}{\eta_c}}{2 + 5 \frac{\eta_d}{\eta_c}} \right]^{\frac{3}{2}} = \eta_c \left(1 - \frac{\phi}{\phi_m}\right)^{-2.5\phi_m} \quad (9)$$

Cette liste est bien entendu loin d'être exhaustive mais, les modèles présentés ici ((6)-(9)) font partie des plus couramment rencontrés et utilisés dans la littérature [30, 44-45]. Ils

ont l'avantage de n'avoir aucun paramètre libre, si ce n'est la fraction volumique d'empilement maximum (Φ_m) dont la valeur dépendra de l'arrangement des gouttes ainsi que de la polydispersité du système (paragraphe 1.1.3). Notons que ces précédentes relations ont initialement été élaborées en considérant des dispersions de solides sphériques. Toutefois, l'expérience a montrée qu'elles permettaient une bonne modélisation de l'évolution de la viscosité en fonction de la fraction volumique de la phase dispersée Φ pour ces émulsions intermédiaires [40]. Les gouttelettes peuvent donc dans ce cas s'apparenter à des sphères rigides indéformables, ce qui est dû principalement au film de tensioactif entourant chacune d'elles [46].

L'une des principales faiblesses de ces modèles est qu'ils considèrent ces émulsions intermédiaires comme des fluides newtoniens dont la viscosité dépend uniquement de Φ . Or, cette approximation n'est plus exacte dès lors que l'on considère des émulsions dont la fraction volumique est comprise dans la seconde moitié du spectre intermédiaire ($0.5 < \Phi < \Phi_m$). Le comportement de ces émulsions est alors, de manière générale, rhéofluidifiant [47]. De même la taille et la polydispersité des gouttes dispersées ne sont pas prises en compte dans les modèles (6) à (9) alors qu'elles influent considérablement sur le comportement rhéologique et en particulier sur la viscosité de ces émulsions η_m [46, 48-50]. Ainsi, la seule considération de l'influence de la fraction volumique de la phase dispersée ne suffit plus à l'étude rhéologique complète des émulsions à partir d'une certaine concentration.

Avant de poursuivre, l'influence de la fraction volumique de la phase dispersée Φ sur la viscosité des émulsions pourra être résumée de la façon suivante : dans un premier temps, dans le domaine des émulsions diluées, la viscosité augmente linéairement avec l'augmentation de la phase dispersée. Puis, cette évolution se fait de façon exponentielle marquant alors l'entrée dans le domaine des émulsions intermédiaires. Enfin, une fois la fraction volumique d'empilement maximum Φ_m franchie, les émulsions sont dites très concentrées (ETC), et cette évolution s'effectue de façon asymptotique [51-52]. De plus, à de telles concentrations ($\Phi > \Phi_m$), ces émulsions auront un comportement viscoélastique fortement marqué. Comme nous allons le voir à présent, l'organisation, le mouvement et la taille des gouttelettes dispersées influent également sur le comportement rhéologique des ETC.

1.3. Généralités sur la rhéologie des émulsions concentrées

1.3.1. Les ETC : des fluides viscoélastiques fortement rhéofluidifiants

1.3.1.1. Les causes de l'élasticité

Les émulsions très concentrées se distinguent notamment des moins concentrées par une augmentation asymptotique de la viscosité avec l'augmentation de la fraction volumique de la phase dispersée Φ . Il faut ajouter à cela, l'« apparition » d'un comportement élastique relativement marqué qui, comme en témoigne la Figure 10, augmente avec Φ [53-54].

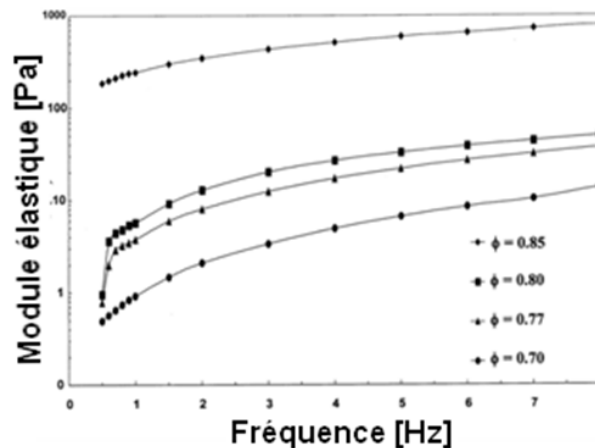


Figure 10 : Evolution du module élastique G' [Pa] en fonction de la fréquence f [Hz] pour des émulsions très concentrées (ETC) huile dans eau contenant différentes fractions volumique d'huile dispersée Φ [55].

Pour expliquer cette élasticité, revenons à la définition d'une ETC qui est une émulsion dont la fraction volumique de la phase dispersée Φ est telle que les gouttelettes dispersées ne sont plus sphériques mais polyédriques. Cette déformation des gouttes est due à l'application d'une pression extérieure équivalente à la pression osmotique⁸ Π . Lorsque cette pression approche la valeur de la pression de Laplace ($2\sigma/R$ avec σ , la tension de surface [N.m^{-1}] et R [m], le rayon de la goutte considérée sphérique), les gouttes se compriment et se

⁸ Lorsque deux solutions identiques contenant des espèces dispersées à différentes concentrations sont séparées par une membrane semi-perméable (imperméable aux espèces dispersées), la pression osmotique est la différence de pression à exercer entre ces solutions afin d'empêcher le transfert du solvant de la solution la moins concentrée vers la plus concentrée [56]. Concernant les émulsions concentrées, la pression osmotique Π est par définition la dérivée de l'énergie libre totale F des gouttes par rapport au volume total V , à volume de phase dispersée V_d constant [57].

déforment. Toutefois, ces gouttelettes déformées ne se touchent pas à cause d'interactions de répulsions, exercées aux interfaces. Ces interactions peuvent avoir différentes origines (électrostatique, stérique, etc.). Elles sont généralement appelées pression de disjonction [54, 58-59].

Ce travail fourni par la pression osmotique permet aux gouttelettes de se déformer pour augmenter leur surface afin de minimiser leur énergie libre en réduisant les répulsions. C'est cette énergie superficielle stockée (conservée) lors des augmentations de surface qui est la source de l'élasticité de l'ETC lorsqu'elle est soumise dans son ensemble à une déformation [60]. Toutefois, il a été montré que l'élasticité des émulsions concentrées ne peut pas toujours être uniquement expliquée par cette énergie superficielle stockée lors de ces déformations de gouttes [61]. D'autres sources d'élasticité peuvent s'ajouter [55, 62-63] principalement liées au tensioactif utilisé qui peut lui aussi avoir des propriétés élastiques importantes, s'agglomérer aux interfaces etc.

1.3.1.2. Etude dynamique dans le domaine linéaire

La Figure 11 montre les évolutions classiques des modules visqueux (G'') et élastique (G') d'une émulsion très concentrée (ETC) en fonction de la fréquence de sollicitation dans le domaine linéaire. Ce comportement, similaire à celui des solutions de polymères à structure enchevêtrée [64], est typique des matériaux viscoélastiques.

On constate qu'aux faibles fréquences, la réponse visqueuse est supérieure à la réponse élastique ($G'' > G'$). A ces faibles fréquences, la période de cisaillement est suffisamment longue pour permettre à l'énergie de se dissiper. L'ETC a donc un comportement visqueux. Puis, pour des fréquences plus élevées, la période de cisaillement plus courte permet le stockage de cette énergie. Le module élastique est alors supérieur au module visqueux dans ce domaine des fréquences intermédiaires. Cette transition d'une réponse visqueuse (aux basses fréquences) à une réponse élastique (aux fréquences intermédiaires) passe par un point de croisement entre les modules G' et G'' . La fréquence exprimée en radian par seconde ω_c à laquelle s'effectue ce croisement est reportée sur la Figure 11. Cette fréquence peut se ramener à un temps caractéristique de relaxation du système $\tau_c = 1/\omega_c$ [46]. Suite à ce croisement des modules visqueux (G'') et élastique (G'), on constate que, dans le domaine des fréquences intermédiaires, G' est relativement stable. On parle alors de plateau noté G'_0 dont la valeur est équivalente à celle du module de cisaillement statique [65]. Au contraire, à ces fréquences intermédiaires, le module de perte diminue avant d'augmenter à nouveau en passant par un minimum [40, 66].

Mason et al. [67-69] attribuent cette augmentation « anormale » du module visqueux dans les hautes fréquences à des glissements entre certaines des gouttes de la phase dispersée de l'ETC. Ces glissements dissipent une partie de l'énergie fournie. Plus la fréquence augmente plus les glissements se généralisent et donc plus les dissipations visqueuses augmentent limitant alors la réponse élastique. Ainsi, aux fréquences les plus élevées, le module visqueux devient supérieur au module élastique.

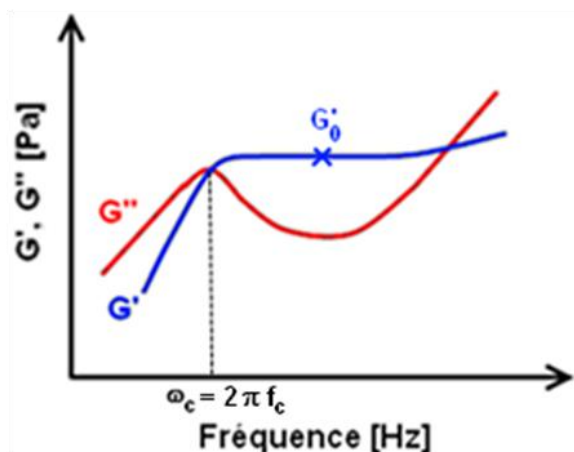


Figure 11 : Comportement classique des modules visqueux G'' [Pa] et G' [Pa] d'une émulsion très concentrée lors d'une analyse fréquentielle dans le domaine linéaire (échelle logarithmique).

1.3.1.3. Viscosité des émulsions très concentrées (ETC)

D'une manière générale, la viscosité des émulsions très concentrées (ETC), diminue de façon conséquente avec l'augmentation du gradient de vitesse. Les émulsions très concentrées sont donc des fluides fortement rhéofluidifiants.

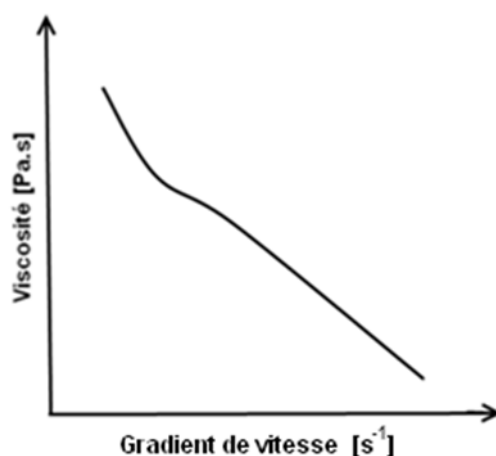


Figure 12 : Evolution de la viscosité [Pa.s] d'une émulsion très concentrée en fonction du gradient de vitesse $[s^{-1}]$ (échelle logarithmique).

On constate toutefois en observant la Figure 12, qu'il existe une transition dans l'évolution de cette viscosité η_m en fonction du gradient de vitesse. Cette transition se manifeste par l'existence d'un pseudo-plateau. Ce comportement caractéristique des ETC [60, 70-71] est dû à une déformation, une réorganisation des gouttes au sein de l'émulsion qui évolue, comme cela est schématisé Figure 13, d'une configuration « statique » à une configuration « mobile » lors de l'augmentation du gradient de vitesse [72].

Ainsi, aux faibles cisaillements le mouvement provient de « roulements » individuels des gouttelettes entraînant des déformations élastiques et donc une forte résistance à l'écoulement. Au contraire, aux plus hauts cisaillements, les gouttes sont suffisamment déformées pour permettre un mouvement global réduisant les frottements, les déformations individuelles et donc la résistance à l'écoulement.

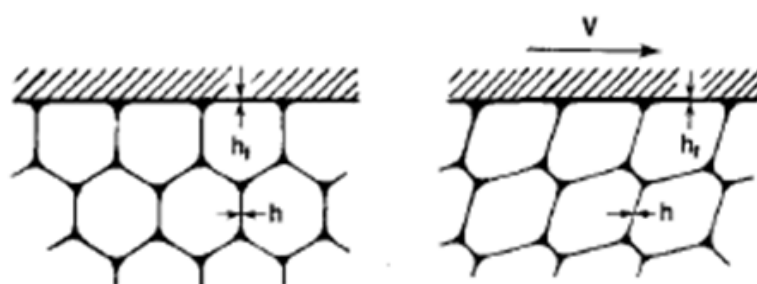


Figure 13 : Schéma représentant le réarrangement des gouttes lors de la mise en écoulement d'une émulsion très concentrée [72].

Ces dernières années, Masalova et *al.* [70, 73] ont mis en évidence le comportement rhéopexique des ETC. Comme le montre la Figure 14 a), ce comportement est essentiellement présent aux faibles gradients de vitesse (inférieurs à $0.001 - 0.01 \text{ s}^{-1}$). De ce fait, à ces faibles gradients de vitesse, il pourra être observée une différence de comportement de la viscosité de l'ETC selon que l'étude soit menée à gradient de vitesse (ou à contrainte) croissant ou décroissant. Masalova et *al.* ont ainsi constaté, lors de la montée du gradient de vitesse, l'existence d'un plateau newtonien pour leurs ETC eau dans huile qui n'existe plus lors du retour à ces faibles cisaillements [74]. Ce comportement est reporté sur la Figure 14 b). Néanmoins, ce plateau newtonien ne peut être considéré comme une propriété physique de l'ETC [70] d'autant que sa position dépendra de la vitesse de balayage appliquée au gradient de vitesse lors de l'étude [75]. Ce plateau témoigne « simplement » de l'existence, aux faibles cisaillements (ou contrainte), d'un « régime transitoire rhéopexique ».

La viscosité « réelle », correspondant à un régime d'écoulement, est donc celle obtenue à la fin de la transition rhéopexique, une fois la viscosité stabilisée (Figure 14 a)), et/ou lors de la descente du gradient de vitesse (Figure 14 b)).

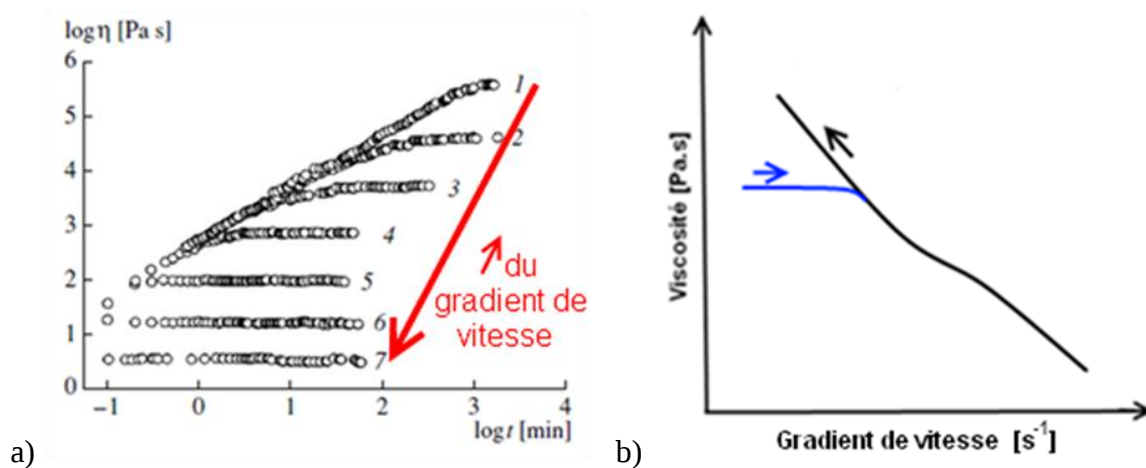


Figure 14 : Mise en évidence de la rhéopexie des ETC : a) Evolution de la viscosité en fonction du temps, à différents gradients de vitesses, pour une émulsion E/H contenant une fraction volumique supérieure à 80%[75]. b) Représentation de l'évolution de la viscosité d'une ETC en fonction du gradient de vitesse lors d'un balayage en montée puis descente (échelle logarithmique).

1.3.2. Influence de la distribution et de la taille des gouttes dispersées

Comme nous venons de le voir, l'empilement et les déformations des gouttes influent de manière importante sur le comportement rhéologique des émulsions concentrées. Il est donc intuitif de s'attendre à une influence de la distribution et de la taille de ces gouttes (TDG) sur ces mêmes grandeurs rhéologiques.

Considérons tout d'abord l'influence de la distribution de la TDG. Selon la largeur de cette distribution, une émulsion sera qualifiée de polydisperse (Figure 15 a)) ou de monodisperse (Figure 15 b)). Un coefficient permettant une qualification objective de la polydispersité d'une émulsion sera donnée plus loin, au paragraphe 2.1.3.2.

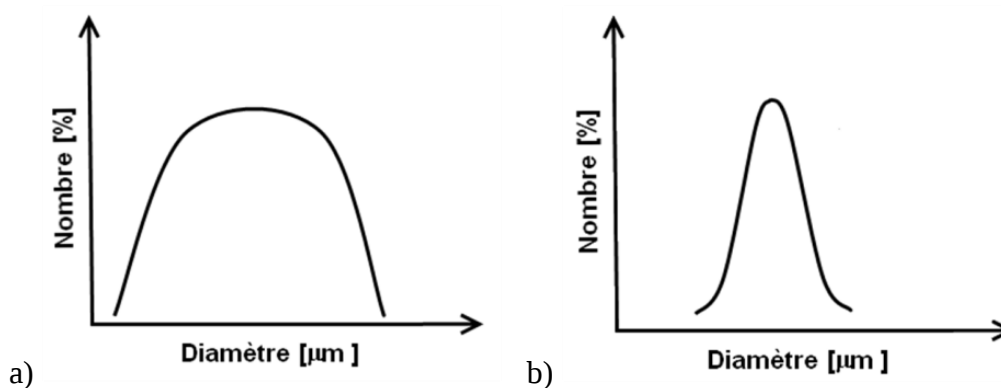


Figure 15 : Représentation de la répartition de la taille des gouttes en nombre pour une émulsion a) polydisperse et b) monodisperse.

Dans le cas d'une émulsion polydisperse, les gouttes de plus petits diamètres peuvent se loger dans les interstices libres, entre les gouttes de plus gros diamètres. Comme cela a été expliqué au paragraphe 1.1.3, la valeur de la fraction volumique d'empilement maximum Φ_m sera alors repoussée [76]. Ainsi, en comparant des émulsions très concentrées monodisperses et polydisperses, à des fractions volumiques identiques, les gouttelettes de la première seront globalement plus déformées que celles de la seconde. De ce fait, comme cela a été expliqué au paragraphe 1.3.1, l'émulsion concentrée monodisperse aura une viscosité et une élasticité supérieure à celle de l'émulsion polydisperse [77] pour une fraction volumique Φ donnée.

Concernant l'influence du diamètre moyen⁹ ou du diamètre de Sauter¹⁰, la diminution de ces derniers entraîne, comme cela est visible sur la Figure 16, une augmentation de la viscosité et de l'élasticité des ETC [71, 74, 79]. A condition bien entendu que la composition et la distribution restent identiques. Ceci s'explique par le fait que plus le diamètre des gouttes est petit, plus elles sont difficiles à déformer et donc plus la résistance à l'écoulement et l'élasticité sont importantes (paragraphe 1.3.1).

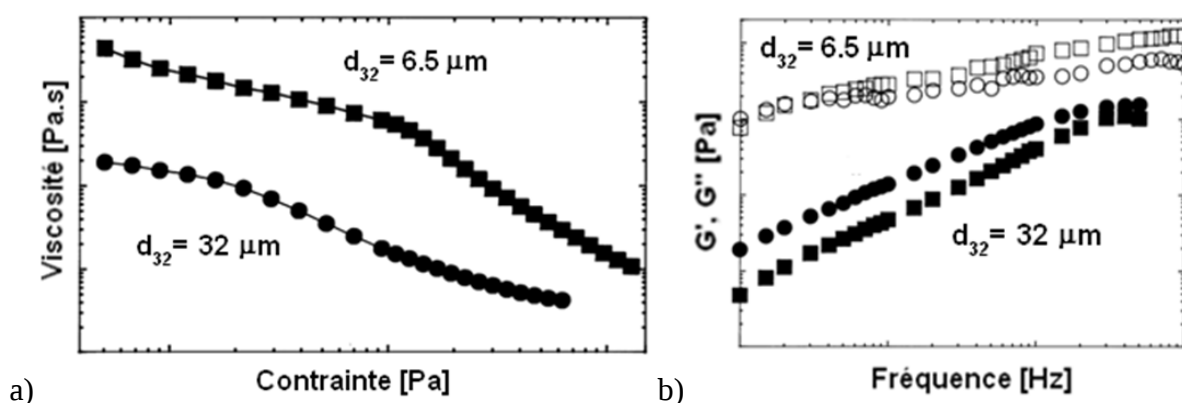


Figure 16 : Influence du diamètre de Sauter a) sur la viscosité et b) sur les modules visqueux (ronds) et élastique (carrés) d'une émulsion très concentrée huile dans eau contenant 78% en volume de phase dispersée [80].

Un cas particulier de distribution peut être rencontré lorsque par exemple deux émulsions ayant une répartition de leurs tailles de gouttes bien distinctes sont mélangées. Ces émulsions, dont un exemple de distribution de la taille des gouttes est représenté Figure 17, sont appelées émulsions bimodales. Pour ce type d'émulsion concentrée (ETC), l'augmentation de la proportion de la distribution de plus gros diamètres de gouttes, en maintenant constante la fraction volumique de la phase dispersée, entraîne généralement une

⁹ Valeur de la moyenne arithmétique du diamètre des gouttes dispersées calculée à partir des diamètres de toutes les gouttes mesurées.

¹⁰ Le diamètre de Sauter d_{32} représente le diamètre d'une sphère ayant le même rapport surface sur volume que la population entière [78].

diminution de la viscosité et du module élastique de l'ETC [81]. Ceci peut s'expliquer d'une part, par le fait que les gouttes de plus gros diamètres sont plus facilement déformables et, d'autre part, qu'elles permettent aux gouttes de plus petits diamètres de se loger aux interstices et donc de se détendre. De ce fait, la résistance au mouvement et l'élasticité de l'ETC diminuent. Toutefois, la diminution des grandeurs rhéologiques (viscosité et module élastique) avec l'augmentation de la proportion de la distribution de plus gros diamètres de gouttes n'est pas systématique. En effet, les caractéristiques propres à chacune de ces répartitions (largeur du spectre et diamètre moyen de chacune) ont également une influence considérable sur la rhéologie d'une ETC. La Figure 17 montre par exemple l'influence que peut avoir la fraction volumique de la distribution de plus petits diamètres sur la viscosité d'une ETC bimodale. L'évolution des grandeurs rhéologiques de l'émulsion peut ainsi passer par un minimum [82-83] ou bien même avoir un comportement inverse à celui décrit précédemment avec une viscosité et une élasticité qui augmentent avec la proportion de la distribution de plus gros diamètres de gouttes [48].

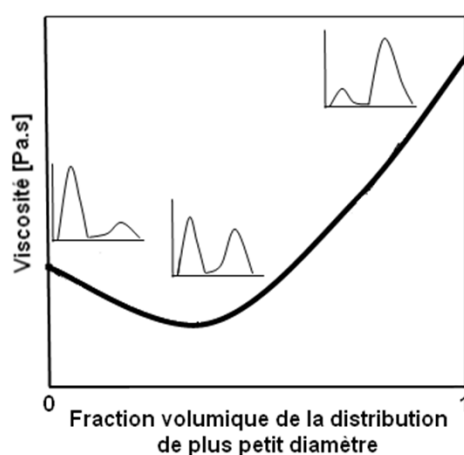


Figure 17 : Représentation de l'évolution de la viscosité d'une ETC bimodale (mesurée à un gradient de vitesse donné) en fonction de la fraction volumique de chacune des distributions [81].

1.3.3. Principaux modèles rhéologiques appliqués aux émulsions concentrées

Comme nous l'avons montré, fraction volumique et distribution de la taille des gouttes dispersées ont une influence notable sur la rhéologie des émulsions très concentrées (ETC). Qui plus est, il existe bien d'autres facteurs pouvant jouer un rôle sur le comportement des émulsions concentrées tels que les viscosités des phases interne [84] et externe [85], la température [66] etc.

La contribution de chacun de ces paramètres étant délicate à quantifier et à généraliser, il n'existe pas (à ma connaissance) de modèles prenant en compte tous ces facteurs afin de représenter de manière globale la rhéologie des ETC. Ainsi, les modèles existant possèdent généralement un ou plusieurs facteurs d'ajustement permettant par leurs biais de prendre en compte les paramètres non pris en compte par le modèle en question.

1.3.3.1. Modules visqueux et élastique

Concernant l'élasticité, le modèle le plus répandu est le modèle empirique de Princen [86]. Cette équation (10) rend compte de l'évolution de l'élasticité ou plus précisément de la valeur du plateau du module élastique G'_0 (cf. paragraphe 1.3.1.2, Figure 11) d'une ETC en fonction de la fraction volumique de la phase dispersée (Φ) mais aussi du diamètre de Sauter (d_{32}). Cette dépendance de G'_0 à d_{32} et à Φ est représentée sur la Figure 18. Cette relation (10) prend également en compte la contribution de la tension de surface (σ) et de la fraction volumique d'empilement maximum (Φ_m) :

$$G'_0 = P \frac{2\sigma}{d_{32}} \phi^{\frac{1}{3}} (\phi - \phi_m) \quad (10)$$

Le facteur noté ici P est une constante définie expérimentalement par Princen comme étant égale à 1.769. Toutefois, dans la pratique, P et/ou Φ_m sont couramment employés comme facteur d'ajustement [75, 87] permettant ainsi d'ajuster le modèle aux données expérimentales.

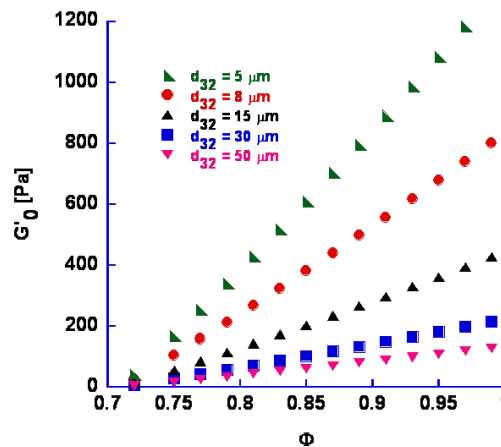


Figure 18 : Evolution de la valeur du plateau du module élastique d'une ETC en fonction de la fraction volumique de la phase dispersée Φ et du diamètre de Sauter. Les valeurs prises pour P ; Φ_m et σ sont respectivement 1.769 ; 0.71 et 6.5 adaptés d'après [86].

Afin de rendre compte du comportement viscoélastique des ETC *i.e.* de l'évolution caractéristique des modules visqueux (G'') et élastique (G'), en fonction de la fréquence, dans

le domaine linéaire du matériau, il est courant d'employer en première approximation le modèle de Maxwell [66, 88-89].

$$G' = \frac{G_0 (\omega \tau_c)^2}{1 + (\omega \tau_c)^2} \quad (11)$$

$$G'' = \frac{G_0 \omega \tau_c}{1 + (\omega \tau_c)^2} \quad (12)$$

On reconnaît dans ce modèle (équations (11) et (12)) le temps caractéristique de relaxation du système $\tau_c = 1/\omega_c$ [s] décrit au paragraphe 1.3.1.2 ainsi que la valeur du plateau du module élastique G'_0 [Pa] définie précédemment.

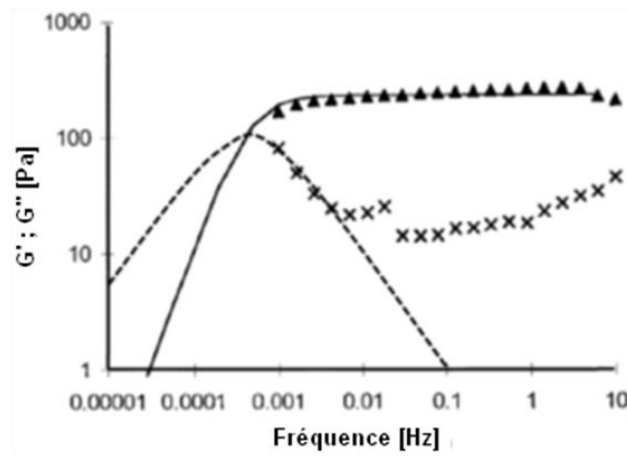


Figure 19 : Application du modèle de Maxwell pour modéliser l'évolution des modules visqueux et élastique en fonction de la fréquence pour une ETC E/H contenant 94% en volume de phase dispersée [66].

On s'aperçoit alors sur la Figure 19 que le modèle de Maxwell permet une bonne modélisation des modules G' et G'' aux basses fréquences. Dans le domaine des plus hautes fréquences, ce modèle dévie rapidement des données expérimentales et ce, plus particulièrement pour le module visqueux. Cette déviation est essentiellement due au fait que le module visqueux passe par un minimum laissant supposer l'existence de temps caractéristiques supplémentaires [66]. Ainsi pour une modélisation de ces modules sur une gamme de fréquence plus étendue, il est de coutume d'ajouter une série de comportements « Maxwellien » et d'utiliser, comme sur la Figure 20, le modèle de Maxwell généralisé [90-91] (équations (13) et (14)) :

$$G' = \sum_i \frac{G_i (\omega \tau_i)^2}{1 + (\omega \tau_i)^2} \quad (13)$$

$$G'' = \sum_i \frac{G_i \omega \tau_i}{1 + (\omega \tau_i)^2} \quad (14)$$

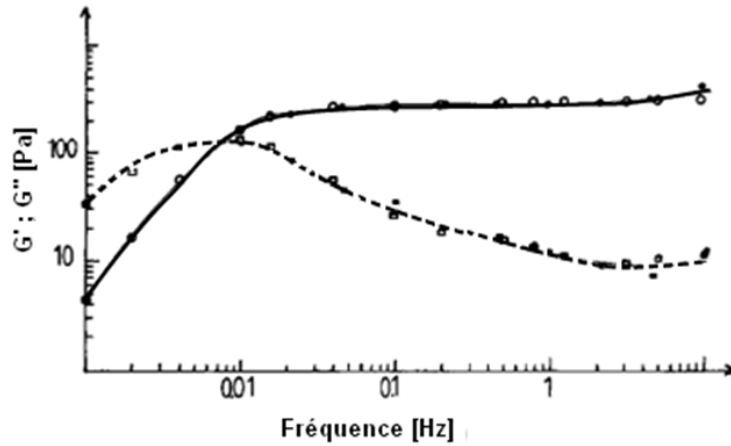


Figure 20 : Utilisation du modèle de Maxwell généralisé (équations (13) et (14)) pour modéliser l'évolution des modules visqueux G'' et élastique G' en fonction de la fréquence pour une ETC eau dans huile contenant 95% massique de phase dispersée. La somme de trois modèles de Maxwell a été utilisé pour cette modélisation [91].

1.3.3.2. Viscosité

Au sujet de la modélisation de l'évolution de la viscosité des ETC η_m en fonction du gradient de vitesse $\dot{\gamma}$, les équations les plus couramment employées dans la littérature sont :

- Le modèle de Cross [92] (1965) :

$$\eta_m = \eta_\infty + \frac{\eta_0 + \eta_\infty}{1 + \alpha \dot{\gamma}^{\frac{2}{3}}} \quad (15)$$

Avec η_0 la viscosité initiale de l'émulsion (quand $\dot{\gamma}$ tend vers 0) ; η_∞ la viscosité finale (quand $\dot{\gamma}$ tend vers l'infinie) et α une constante (le facteur d'ajustement). Cette équation (15) ne prend ainsi directement en compte ni la fraction volumique de la phase dispersée Φ , ni les viscosités des phases interne et externe, ni aucun des autres facteurs influant sur la viscosité des ETC.

- Le modèle de Princen [93] (1989) :

$$\eta_m = \frac{\tau_0}{\dot{\gamma}} + C(\phi - \phi_m)\eta_c \left(\frac{\sigma}{\eta_c R_{32} \dot{\gamma}} \right)^\alpha \quad (16)$$

Avec τ_0 la contrainte minimale requise pour permettre l'écoulement (correspond à la valeur de la contrainte à la fin du pseudo plateau) ; η_c la viscosité de la phase continue ; C une constante définie expérimentalement par Princen comme étant égale à 32 et α une autre

constante égale à 1/2 ou 1/3. Dans la pratique, τ_0 et C pourront être utilisés en tant que paramètres d'ajustement des données expérimentales [94].

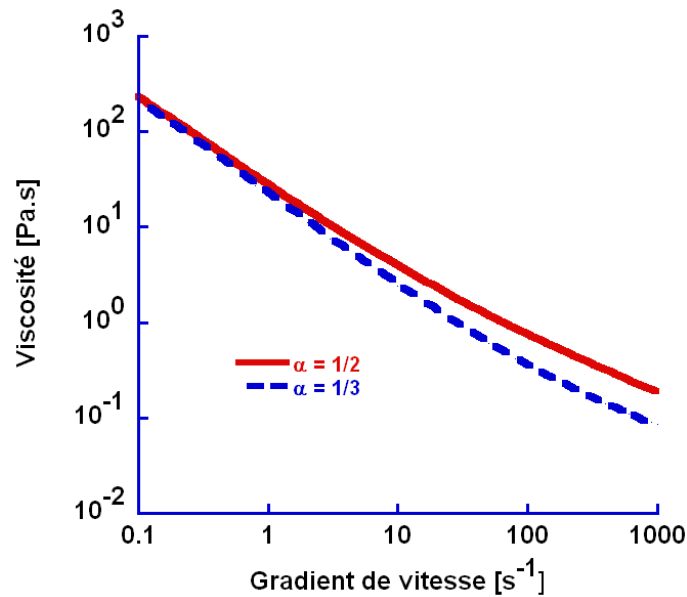


Figure 21 : Evolution de la viscosité en fonction du gradient de vitesse. Courbes obtenues d'après le modèle de Princen avec les valeurs des différents paramètres égales à celles de l'émulsion 5 figurant dans la publication de Princen and Kiss [86].

On se rend ainsi compte que ces modèles ((10) à (16)) ne peuvent en aucun cas prédire le comportement d'une ETC. Ils permettent tout au plus de déterminer par l'intermédiaire de l'ajustement aux points expérimentaux, les valeurs de certains paramètres tels que Φ_m ou τ_0 par exemple. Ainsi, il est fréquent d'avoir recourt à un modèle bien plus simple (équation (17)) afin de décrire l'évolution de la viscosité d'une ETC η_m en fonction du cisaillement, à savoir :

- la loi de puissance (1925 – aussi nommée équation d'Ostwald [95]) :

$$\eta_m = m\dot{\gamma}^{n-1} \quad (17)$$

Avec m le coefficient de consistance (valeur de la viscosité pour un cisaillement de 1 s^{-1}) et n l'indice de comportement ($n = 1$ pour les fluides newtonien et diminue avec le comportement rhéofluidifiant du fluide). Cette équation (17) a l'avantage de permettre une caractérisation et une comparaison rapide des fluides rhéofluidifiants et en particulier des émulsions concentrées [30, 60]. Notons que comme pour les modèles précédents, le pseudo plateau décrit au paragraphe 1.3.1.3 n'est pas pris en compte. Ces modèles s'appliquent donc essentiellement pour les gradients de vitesses situés au-delà de ce pseudo plateau, dès lors que l'ETC a acquis sa configuration d'écoulement.

1.3.3.3. Bilan

Les modèles présentés ici (équations (10) à (17)) sont ceux que nous avons le plus rencontrés dans la littérature, se rapportant aux émulsions très concentrées (ETC). Toutefois, cette liste est évidemment bien loin d'être exhaustive. Comme nous l'avons souligné, le nombre de paramètres qui influent sur la rhéologie des ETC est très important (taille des gouttes, empilement, viscosité des phases etc.) si bien qu'une description complète du comportement rhéologique des ETC nécessiterait, si tant est que cela soit possible, bien plus qu'une section d'un chapitre de thèse.

L'un des principaux paramètres dont dépend la rhéologie des émulsions, est la fraction volumique de la phase dispersée Φ . L'augmentation de Φ entraîne une augmentation importante de la viscosité des émulsions (cf. paragraphe 1.2.2). Ainsi, comme le montre la Figure 22, à partir d'une certaine valeur de Φ , la viscosité η_m d'une émulsion peut être supérieure à la viscosité η_d de la phase dispersée sur une gamme de cisaillement usuel ($< 50 - 100 \text{ s}^{-1}$). Or, l'objectif final du projet est d'utiliser une émulsion concentrée afin de faciliter le transport d'un pétrole brut très visqueux. Toutefois, si cette émulsion est plus visqueuse que ledit fluide à quoi bon la réaliser ? Tout l'enjeu est donc de produire une émulsion suffisamment concentrée en huile pour que sa production soit rentable tout en contrôlant Φ pour que sa viscosité η_m soit inférieure à celle du brut.

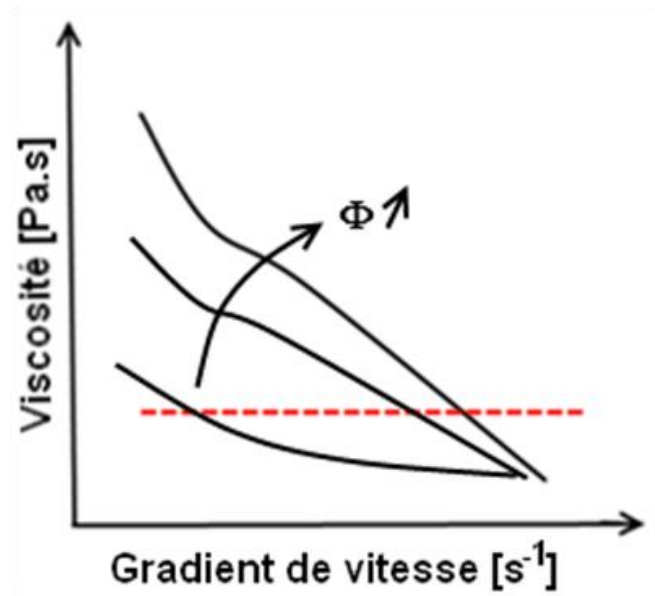


Figure 22 : Evolution de la viscosité d'une émulsion en fonction du gradient de vitesse pour différentes valeurs de la fraction volumique de la phase dispersée Φ . La viscosité de la phase dispersée est représentée en pointillé.

L'autre paramètre qui joue un rôle majeur sur le comportement rhéologique et sur la stabilité d'une ETC est la distribution et la taille des gouttes dispersées. Comme nous l'avons

indiqué au paragraphe 1.3.2, une diminution de la taille des gouttes (TDG) augmente de façon significative la résistance à l'écoulement de l'ETC. Toutefois, une faible polydispersité et, un diamètre moyen plus réduit favorise la stabilité [96] et limite donc le risque de rupture de l'émulsion au cours du transport. C'est pourquoi la taille des gouttes est un paramètre important à contrôler au cours de l'émulsification en fonction de l'application souhaitée. Toutes choses étant égales par ailleurs, la mesure de la viscosité en fonction du cisaillement est suffisamment simple à mettre en œuvre pour permettre une comparaison qualitative des ETC en termes de TDG, tout en donnant des informations quantitatives sur leurs propriétés d'écoulement.

A présent que certaines spécificités des ETC ont été présentées, il convient de voir maintenant comment elles sont obtenues. Nous verrons alors les principaux mécanismes permettant la rupture des gouttes de la phase dispersée. Puis, seront présentés les principaux mélangeurs et protocoles utilisés lors de la production d'ETC. Bien entendu, toutes choses ne se créant pas sans apport d'énergie et, l'idéal étant toujours d'en optimiser la dépense, nous aborderons également l'aspect énergétique. Pour cela, une comparaison entre les différentes méthodes d'émulsification présentées sera réalisée.

1.4. Formation des émulsions concentrées

1.4.1. Rupture des gouttes

Une émulsion étant une dispersion de gouttes d'un premier liquide dans un second, il s'agit à présent d'introduire quelques notions et grandeurs supplémentaires afin de comprendre comment se forment ces gouttelettes et donc les émulsions.

Ces gouttelettes résultent de la rupture d'une goutte de plus grande taille sous l'action de forces extérieures. La rupture d'une goutte de rayon R passe tout d'abord par sa déformation. Pour déformer une goutte, il faut que soit exercé sur elle une pression extérieure (P) supérieure à la pression de Laplace ($\sim \sigma/R$) qui aura elle tendance à maintenir cette goutte sphérique. Le paramètre σ est la tension de surface exprimée en $[N.m^{-1}]$. Le rapport (équation (18)) entre ces deux grandeurs est un nombre adimensionnel (N) qui caractérise la déformation.

$$N = \frac{PR}{\sigma} \quad (18)$$

Plus ce nombre est élevé, plus la déformation est importante et, à partir d'une certaine valeur critique (N_c) la rupture de la goutte aura lieu [97].

Il s'agit à présent de déterminer une expression de la pression P exercée sur une goutte lors de la réalisation d'une émulsion. Cette pression dépendra du mélangeur utilisé et plus précisément, du régime hydrodynamique entourant la goutte (laminaire ou turbulent). La caractérisation de ce régime passe par le calcul du nombre de Reynolds « particulaire » [98] qui représente le rapport entre les forces inertielles et les forces visqueuses agissant sur la gouttelette :

$$Re_p = \frac{\rho_c \dot{\gamma} d^2}{\eta_c} \quad (19)$$

Avec ρ_c la masse volumique de la phase continue ; d le diamètre de la goutte [m] et η_c la viscosité de la phase continue.

1.4.1.1. En régime turbulent

Si $Re_p \gg 1$, le régime entourant la goutte est alors dit turbulent, et, les forces inertielles dominant. C'est alors la pression exercée par ces forces inertielles ($\sim \rho_c U_r^2$) qui provoque la déformation de la goutte [97]. Dans ce cas, le nombre caractéristique N est appelé nombre de Weber We . Il se détermine à partir de l'équation (20).

$$We = \frac{\rho_c U_r^2 d}{\sigma} \quad (20)$$

Avec U_r [m.s^{-1}], l'amplitude de la vitesse relative entre la particule et la phase continue. Ces écoulements turbulents sont constitués de différents tourbillons plus ou moins importants si bien que les vitesses locales varient de façons stochastiques et sont donc difficiles à caractériser. Toutefois, pour un écoulement turbulent isotrope¹¹, les gouttelettes ont un diamètre compris entre les échelles de macroturbulence et de microturbulence de Kolmogorov. Elles sont déformées par des tourbillons dits porteurs. La vitesse relative est alors proportionnelle à la puissance dissipée par unité de masse (ϵ) ainsi qu'au diamètre de la goutte ($U_r \sim (\epsilon d)^{1/3}$) [97, 99-101]. Le nombre de Weber s'exprime dans ce cas suivant l'équation (21) :

$$We = \frac{\rho_c \epsilon^{2/3} d^{5/3}}{\sigma} \quad (21)$$

A partir d'une certaine valeur du nombre de Weber (nombre de Weber critique We_c), on observera la rupture de la goutte. On peut donc associer à ce nombre un diamètre

¹¹ Un écoulement isotrope est un écoulement pour lequel la différence entre les vitesses locales et la vitesse moyenne est la même dans toutes les directions.

maximum de rupture (pour toutes les autres grandeurs constantes) en dessous duquel les gouttelettes ne pourront pas être rompues :

$$d_{max} = We_c^{\frac{3}{5}} \epsilon^{-\frac{2}{5}} \left(\frac{\sigma}{\rho_c} \right)^{\frac{3}{5}} \quad (22)$$

La puissance dissipée ϵ [W.kg⁻¹] peut s'exprimer en fonction de grandeurs caractéristiques liées au système de mélange. Ainsi, pour les agitateurs, ϵ pourra être reliée au diamètre D de l'agitateur et à la vitesse angulaire de rotation ω [rad.s⁻¹] ($\epsilon \sim \rho_c \omega^3 D^2$). Le diamètre maximum (ou de Sauter) est alors souvent exprimé en fonction du nombre de Weber de l'agitateur We_a [100, 102] :

$$d_{max} \sim We_a^{\frac{3}{5}} D \text{ avec } We_a = \frac{\rho_c \omega^2 D^3}{\sigma} \quad (23)$$

1.4.1.2. En régime laminaire

Si $Re_p \ll 1$, le régime est laminaire et les déformations des gouttes de diamètre R seront alors dues aux forces visqueuses ($\sim \eta_c \dot{\gamma}$) entourant la gouttelette. η_c est la viscosité de la phase continue [Pa.s] et $\dot{\gamma}$ est le gradient de vitesse [s⁻¹]. Le nombre caractéristique N est alors appelé nombre Capillaire Ca [103] :

$$Ca = \frac{\eta_c \dot{\gamma} R}{\sigma} \quad (24)$$

Au delà d'une certaine valeur de ce nombre capillaire, appelé nombre capillaire critique Ca_c , les forces visqueuses sont suffisamment importantes pour provoquer la rupture de la goutte. La courbe de Grace [104] reportée Figure 23 représente la valeur de Ca_c en fonction du rapport des viscosités p de la phase dispersée sur la phase continue ($p = \eta_d / \eta_c$).

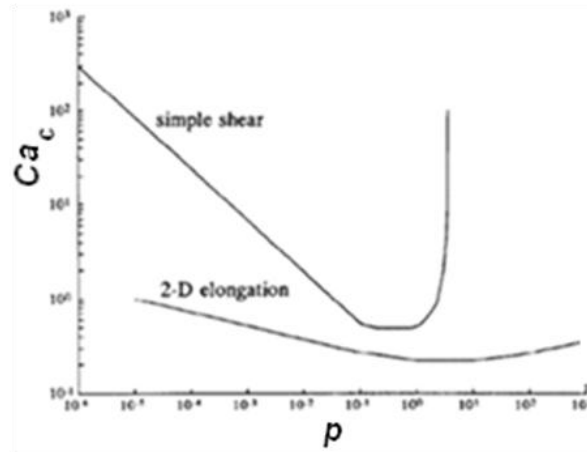


Figure 23 : Courbe de Grace représentant les valeurs du nombre capillaire critique Ca_c en fonction du rapport des viscosités phase dispersée sur phase continue p [105-106].

Comme le montre la Figure 23, la valeur du nombre capillaire critique Ca_c dépend du rapport entre les viscosités p mais aussi du type d'écoulement laminaire qu'il soit de type cisaillement simple, ou alors purement élongationnel, ou bien encore une combinaison des deux [107-108]. Quoi qu'il en soit, il existe bien dans des conditions données un rayon maximal à partir duquel les gouttes ne seront plus stables et seront rompues sous l'action des forces visqueuses. Le domaine de rupture se situe au dessus de la courbe de Grace (pour $Ca > Ca_c$).

L'un des paramètres important jouant sur la déformation et la rupture des gouttes est donc la viscosité de la phase continue. En effet, la force visqueuse provoquant la déformation et la rupture (si elle suffisamment élevée) des gouttes est proportionnelle à cette viscosité ($\sim \eta_c \dot{\gamma}$). Toutefois, ceci n'est vrai lors de la formation des émulsions que jusqu'à une certaine valeur de la fraction volumique de la phase dispersée Φ . Passé cette valeur de la fraction volumique, et à fortiori pour les ETC, une goutte contenue dans l'émulsion ne sera plus soumise aux forces induites par la seule phase continue (qui ne constitue alors qu'un film mince). Les forces visqueuses agissant sur une goutte isolée de l'ETC sont alors initiées par l'émulsion (par la matrice) entourant la goutte. C'est donc la viscosité de l'émulsion η_m et non plus celle de la phase continue seule qui devra être prise en compte dans le calcul du nombre capillaire (que l'on notera Ca_m dans ce cas) en lieu et place de η_c dans l'équation (24). De même le rapport des viscosités p (que l'on notera $p_m = \eta_d / \eta_m$) sera déterminé à partir de η_m afin d'établir une correspondance aux grandeurs des courbes de Grace de la Figure 23 [109].

1.4.2. Méthodes et appareillages classiques

Comme nous venons de le voir, la rupture des gouttes et donc par extension la formation d'une émulsion, nécessite un apport d'énergie, une mise en mouvement des fluides.

Nous allons donc présenter maintenant quelques uns des mélangeurs et des méthodes couramment rencontrés en laboratoire et dans l'industrie afin de former des émulsions. Nous porterons bien entendu une attention toute particulière sur leurs capacités à générer des émulsions très concentrées (ETC).

1.4.2.1. Les mélangeurs avec agitateur

Ce type d'appareillage est le plus répandu et le plus couramment utilisé que se soit dans les cuisines, les laboratoires ou encore dans l'industrie. Ils sont généralement constitués d'une cuve à l'intérieur de laquelle se trouve l'agitateur qui peut se présenter sous différentes formes : barreau aimanté, turbine (Figure 24 a)), dispositifs rotor-stator (moulin colloïdaux, Ultra Turrax etc. Figure 24 b)), ruban en spirale (Figure 24 c)) etc. Au vu du nombre important de ces géométries, nous ne pourrions aborder la réalisation d'émulsions au moyen de ces mélangeurs que de façon générale sans détailler les spécificités propres à chacune de ces géométries.

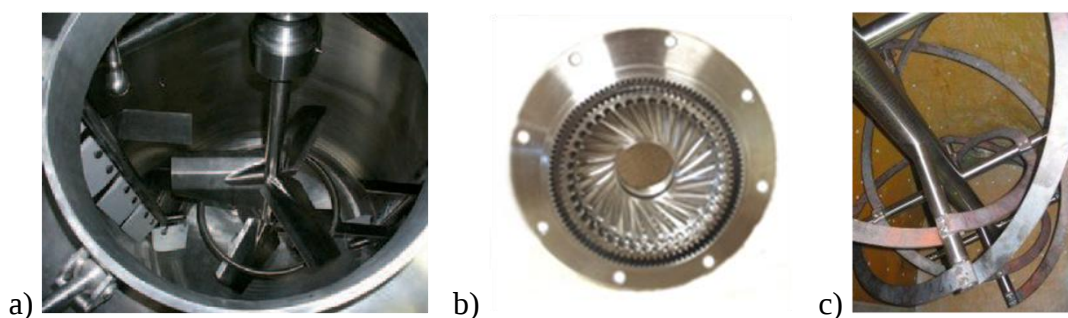


Figure 24 : Exemples de mélangeurs avec agitateurs de type a) turbine ; b) rotor-stator ; c) ruban en spirale.

Lors de la réalisation d'une émulsion, ces agitateurs pourront avoir des vitesses de rotation plus ou moins élevées allant de quelques centaines jusqu'à plusieurs milliers de rotations par minute (rpm), afin que le mélange soit le plus homogène possible dans tout le réacteur en fonction de leur géométrie, du volume et de la viscosité des fluides [110-112]. Le mélange s'effectue alors généralement en milieu fortement cisailé ou le plus souvent en régime turbulent [113]. L'émulsification est relativement rapide et, la taille finale des gouttes est obtenue en quelques minutes. La phase continue étant, d'après la loi empirique de Bancroft, celle dans laquelle le tensioactif se dissout le mieux [22]. Toutefois, cette loi ne s'applique que dans le cas où les quantités volumiques des deux phases en présence sont proches. Dans le cas contraire, la phase continue aura tendance à être celle dont le volume est le plus important au début du mélange.

Ainsi, obtenir des émulsions très concentrées (ETC) avec ce type de mélangeur n'est pas chose aisée et, bien souvent, plusieurs étapes sont nécessaires. Dans un premier temps,

une émulsion intermédiaire contenant un volume équivalent de phase aqueuse et huileuse pourra être réalisée « d'un seul coup », c'est-à-dire en additionnant les deux phases l'une à l'autre le plus rapidement possible. Le choix du tensioactif sera alors important afin d'obtenir l'émulsion dans le sens souhaité : huile dans eau (H/E) ou eau dans huile (E/H). Le reste de la phase dispersée sera ensuite ajoutée progressivement (parfois même au goutte à goutte) jusqu'à l'obtention de l'ETC [114-117]. Il arrive également qu'entre ces deux phases, la vitesse de rotation ou encore le mobile d'agitation soit modifié car, s'il est vrai que dans un premier temps une vitesse élevée permettra une émulsification plus rapide, une taille de goutte plus petite et plus homogène, la deuxième phase se fera préférentiellement sous agitation plus « douce » afin de limiter l'inversion de phase [118]. Cette vitesse devra cependant rester suffisamment élevée pour permettre un mélange le plus homogène possible. La fraction volumique de la phase dispersée à laquelle interviendra l'inversion de phase (passage d'une émulsion huile dans eau à une émulsion eau dans huile ou inversement) dépendra alors de différents paramètres tels que la vitesse et le mode d'agitation, la vitesse d'incorporation de la phase dispersée, le tensioactif utilisé, la température etc.

L'utilisation des mélangeurs avec agitateurs afin d'obtenir des ETC, nécessite donc, d'une manière générale, une incorporation progressive de la phase dispersée (surtout si celle-ci est la plus visqueuse) et/ou une modification de la vitesse de rotation au cours de l'émulsification. De ce fait, ces mélangeurs sont principalement utilisés en mode cuve lors de la réalisation d'ETC. Ils peuvent toutefois être adaptés en mode semi continu lors de la production d'ETC [116]. Il est néanmoins plus fréquent de les associer en série avec d'autres mélangeurs [119], de type statique par exemple (décrits au paragraphe 1.4.2.2). Cependant, la limite à ce type de système semble être l'obtention d'émulsions très concentrées de manière directe et en continu.

Revenons à présent sur l'inversion de phase décrite précédemment comme un phénomène correspondant à la limite du mélangeur mais surtout du protocole utilisé pour produire une ETC. En effet, il se trouve que ce phénomène physico-chimique peut être recherché, provoqué et contrôlé afin d'obtenir des ETC. Une bonne connaissance physico-chimique du système est alors nécessaire pour provoquer cette inversion au moment souhaité (lorsque la phase dispersée est fortement minoritaire), en modifiant généralement la température ou la formulation (ajout de sel, de tensioactifs, ...) [22, 120]. La principale faiblesse de cette méthode pour des applications industrielles à grande échelle est la nécessité d'une connaissance complète et précise du système afin de parvenir à contrôler parfaitement cette inversion.

1.4.2.2. Les mélangeurs statiques

Les mélangeurs statiques n'ont, comme leur nom l'indique, pas de parties mobiles. Ils sont de plus en plus utilisés dans l'industrie, en particulier pour mélanger des produits pâteux (visqueux).

Ils sont constitués d'obstacles fixes disposés dans une conduite (Figure 25). Les solutions à mélanger circulent, grâce à un système de pompes, à l'intérieur du mélangeur au sein duquel les divisions de flux et les réorientations des éléments de matière liées à la géométrie des éléments permettent de mélanger, de brasser les fluides [121]. En fonction de la géométrie de ces éléments et des fluides mis en jeu, le régime de l'écoulement et donc du mélange peut être laminaire ou turbulent. Les nombres de Reynolds peuvent atteindre des valeurs supérieures à plusieurs dizaines de milliers.

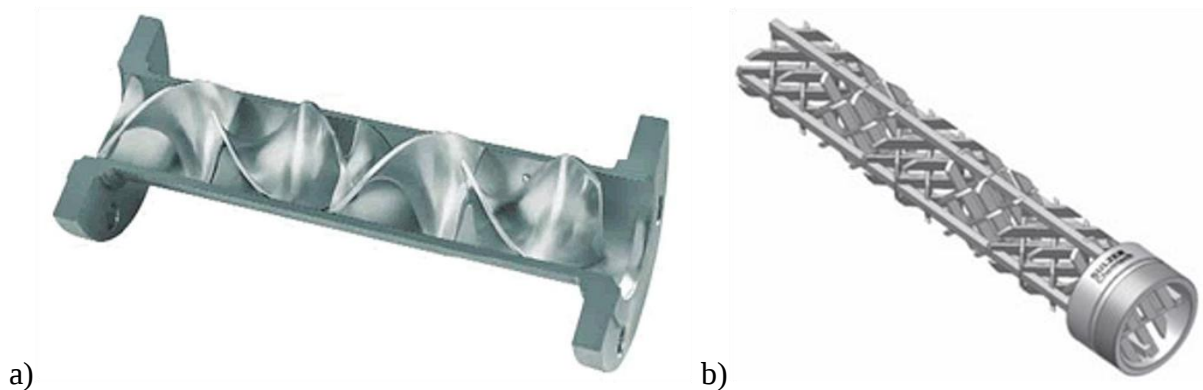


Figure 25 : Exemples de géométrie de mélangeurs statiques : a) de type hélicoïdal ; b) de type grillage.

Si ces systèmes sont également employés comme émulsionneurs [122], les études concernant la réalisation d'émulsions très concentrées (ETC), au moyen de ces mélangeurs statiques, sont peu nombreuses. On peut toutefois citer les travaux de Gingras et al. [123] qui ont démontré la possibilité d'obtenir des ETC d'huiles bitumineuses dans l'eau en régime laminaire et en continu. Néanmoins, le manque de référence ne nous permet pas d'émettre des conclusions générales sur ces mélangeurs appliqués à la production particulière d'ETC. Il est cependant évident que pour un industriel, le principal avantage de ces mélangeurs est leur mode de fonctionnement en production continue. A titre d'inconvénient, nous pouvons évoquer la difficulté liée à l'entretien et en particulier au nettoyage des éléments [124]. De plus, les éléments fixes génèrent des pertes de charges et donc des dépenses énergétiques importantes.

Une catégorie un peu particulière de mélangeurs statiques sont les homogénéisateurs haute pression (HHP). Ces systèmes sont les plus couramment utilisés pour la production d'émulsions fines peu concentrées ($\Phi < 0.3$) [125-126].

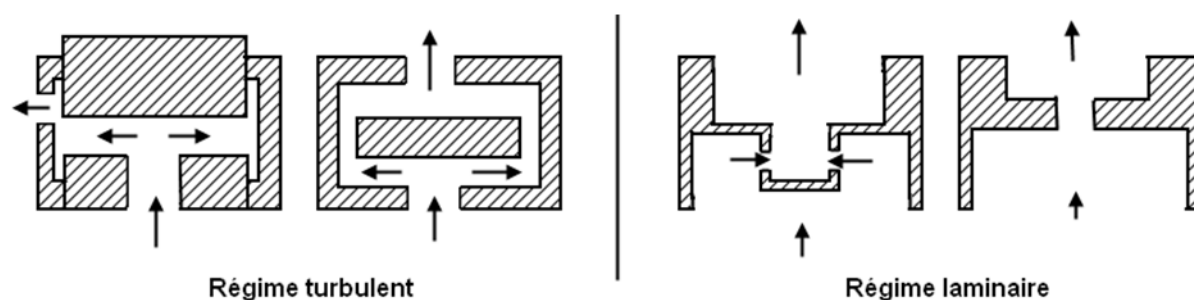


Figure 26 : Schéma représentatif de différentes chambres d'homogénéisation utilisées dans les HHP. Indication du régime de mélange (et donc du mode de rupture) correspondant à chaque cas. Figure réalisée d'après [127].

Le principe de fonctionnement est le suivant : une pompe haute pression achemine les fluides jusqu'à une chambre d'homogénéisation, de diamètre plus fin. Comme le montre la Figure 26 ces chambres d'homogénéisation peuvent avoir différentes géométries et configurations. C'est dans cette chambre où la pression peut atteindre plusieurs milliers de bars, que s'effectuera principalement la rupture des gouttes. Cette rupture est provoquée par des forces inertielles ou visqueuses, suivant la géométrie adoptée pour la chambre de mélange [127]. L'inconvénient principal de ces systèmes est la quantité importante d'énergie qu'ils consomment pour atteindre ces pressions élevées. De plus, l'obtention directe d'ETC au seul moyen de ces systèmes n'est pas ou très peu décrite dans la littérature. Ces mélangeurs jouent essentiellement le rôle « d'affineur », afin de diminuer la taille des gouttes et la polydispersité d'une ETC plus grossière, réalisée par agitation classique par exemple [39, 63, 128].

1.4.2.3. Les membranes

Nous terminerons en évoquant l'émulsification par membrane. Bien qu'encore marginale au niveau industriel, cette méthode d'émulsification a fait l'objet de nombreuses études ces dernières années [128-131].

La Figure 27 illustre cette émulsification par membrane. Les gouttes de la phase dispersée sont formées à l'interface membrane / phase continue par application d'une pression sur cette phase dispersée. Pour assurer le décrochage des gouttes ainsi formées, la phase continue circule à une certaine vitesse. Le cisaillement produit à l'interface doit être suffisant élevé pour provoquer un détachement régulier des gouttes. D'autres systèmes consistent à conserver la phase continue immobile et à mettre cette fois la membrane en mouvement, par rotation ou vibration, afin de permettre le détachement des gouttes.

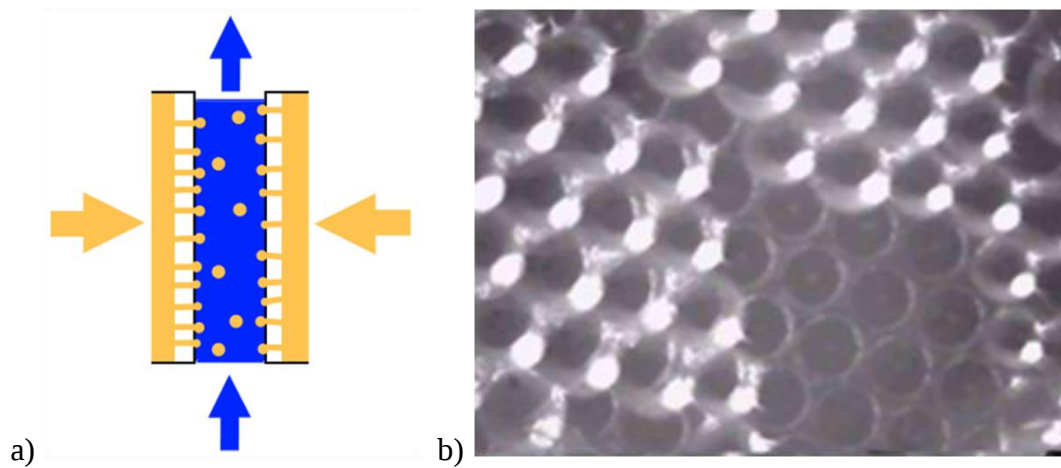


Figure 27 : Représentation schématique d'une émulsification par membrane ; b) photo d'une membrane.

Les principaux facteurs influant sur l'émulsification sont :

- les caractéristiques de la membrane (distribution, taille, nombre et géométrie des pores ; porosité, mouillabilité, perméabilité et épaisseur de la membrane) ;
- la composition des phases (tension de surface ; propriétés et concentration du tensioactif ; viscosité et densité) ;
- les paramètres opératoires (cisaillement à l'interface membrane / phase continue ; pression transmembranaire ; température etc.) ;

Ces systèmes permettent d'obtenir des émulsions monodisperses ayant une taille de gouttes contrôlée. De plus, le système peut s'adapter en cuve ou en continu. Les faibles vitesses mises en jeu empêchent l'échauffement des fluides et donc la détérioration du produit et les pertes énergétiques. Malheureusement, ces systèmes nécessitent un temps d'émulsification important, en comparaison avec celui nécessaire lors de l'utilisation de mélangeurs classiques. Par ailleurs, la mise en œuvre est difficile dès lors que l'on a affaire à des fluides visqueux ou pour la réalisation d'émulsions très concentrées (ETC).

Nous avons présenté ici les mélangeurs les plus couramment rencontrés dans les mondes industriel et académique. Cette liste est bien entendu loin d'être exhaustive et, il existe d'autres méthodes et d'autres appareillages permettant de réaliser des émulsions (micro-canaux [132-133], ultrasons [134], etc.). Toutefois, il apparaît que la réalisation d'ETC n'est pas systématique et requiert bien souvent différentes étapes et/ou différents appareillages afin de les obtenir.

Nous présentons dans le paragraphe suivant un tableau récapitulatif des performances de ces mélangeurs. Ces valeurs ne sont données ici qu'à titre indicatif car elles ne tiennent pas compte des compositions ni des différences de concentration des phases qui jouent un rôle important sur la viscosité du produit obtenu et donc sur l'énergie nécessaire au mélange.

1.4.3. Tableau récapitulatif

Le tableau ci-après (Tableau 1) permet de comparer entre eux les différents systèmes permettant la réalisation d'émulsions [100, 123, 127, 129, 135-136]. Les critères de comparaison sélectionnés sont les suivants :

- Le mode de fonctionnement (cuve ou continu ou les deux) ;
- Le mécanisme de rupture principal (inertiel ou visqueux ou les deux) ;
- Le diamètre moyen de la taille des gouttes d_m [μm] ;
- La densité volumique de puissance cédée aux fluides lors de la réalisation de l'émulsion P_V [W.m^{-3}] ;
- La densité volumique d'énergie cédée aux fluides lors de la réalisation de l'émulsion E_V [J.m^{-3}].

Tableau 1 : Tableau comparatif des différents systèmes de mise en émulsion [100, 123, 127, 129, 135-136].

Systèmes de mélange	Fonctionnement	Mécanisme de rupture	d_m [μm]	P_V [W.m^{-3}]	E_V [J.m^{-3}]
Mélangeurs avec agitateur	Cuve	Inertiel	10 - 300	0.1 - 100	$10^3 - 10^7$
Rotor-Stator	Cuve / Continu	Inertiel Visqueux	0.5 - 5	$10^4 - 10^8$	$10^5 - 10^8$
Mélangeurs statique	Continu	Inertiel Visqueux	5 - 100	$10 - 10^6$	$10^4 - 10^7$
Homogénéisateurs haute pression	Continu	Inertiel Visqueux	< 1	$10^6 - 10^{11}$	$10^6 - 10^8$
Membrane	Cuve / Continu	Visqueux	0.1 - 20	$100 - 10^5$	$10^3 - 10^6$

Ce tableau permet d'effectuer une comparaison rapide entre les principaux critères de ces différents « émulsionneurs ». On se rend ainsi compte que si l'on souhaite des émulsions très fines, les mélangeurs avec agitateur ou statiques ne seront pas les plus appropriés. Par contre, ces derniers permettront d'obtention plus rapidement des émulsions plus grossières. Le temps d'émulsification pouvant être évalué en comparant la densité de puissance et la densité d'énergie fournie au fluide.

Il convient cependant d'être très prudent sur les valeurs énergétiques indiquées ici, en particulier dans le cadre du sujet qui nous intéresse qui est la réalisation d'émulsions très concentrées (ETC). En effet, comme nous l'avons dit précédemment, l'obtention de ces ETC nécessite bien souvent plusieurs étapes dont l'une consiste généralement à introduire de manière progressive la phase dispersée. Cette étape, pouvant durer plusieurs heures, a bien entendu un coup énergétique d'autant que la viscosité et donc l'énergie nécessaire au mélange augmente avec la fraction volumique de la phase dispersée Φ . Bien souvent, cette étape n'est pas prise en compte dans le bilan énergétique [115]. De plus un système seul, tel qu'un homogénéisateur haute pression, est bien souvent associé à d'autres systèmes pour la production d'ETC. Dans ce cas la puissance fournie par cette homogénéisateur n'est qu'une partie de celle nécessaire à la formation globale de l'ETC. Enfin, la composition d'une ETC (nature et concentration des phases aqueuses et huileuses) ayant une influence notable sur la rhéologie et donc sur la faculté d'écoulement des ETC, ces systèmes devraient être comparés à des compositions identiques.

Malheureusement, faute de données bibliographiques, une telle comparaison n'a pas pu être réalisée. Ce tableau fixe néanmoins les ordres de grandeurs. Nous essaierons alors par son intermédiaire, d'évaluer les performances du procédé de réalisation d'ETC au moyen de notre mélangeur à deux barreaux (cf. paragraphe 2.6.1.2).

2. Le mélangeur à deux barreaux en mode cuve (MDB-Cuv)

Les principales définitions et notions générales liées aux émulsions très concentrées (ETC) ont été présentées au chapitre 1. Nous avons également vu que l'obtention d'ETC par les méthodes et les appareillages classiques d'émulsification est relativement fastidieuse.

Ce chapitre est dédié à l'étude de la production d'émulsions très concentrées d'huile visqueuse dans l'eau dans un nouveau émulsionneur en cuve baptisé mélangeur à deux barreaux (MDB-Cuv).

L'historique et la description de ce mélangeur seront tout d'abord effectués dans la section 2.1. Nous présenterons également les fluides et le protocole employés ainsi que les outils utilisés afin d'étudier la formation des ETC dans le MDB-Cuv.

Dans la section 2.2 les courbes de puissance appliquées au MDB-Cuv, les grandeurs et les régimes de mélange seront déterminées.

Aux sections suivantes (2.3 ; 2.4 et 2.5) les influences de la fraction volumique de la phase dispersée Φ , de la vitesse de rotation du mobile Ω , du temps d'émulsification, de la salinité et du tensioactif lors de la production d'une ETC dans le MDB-Cuv sont étudiés. A travers ces études, le mode de rupture des gouttes a pu être identifié. Différents temps caractéristiques liés au processus d'émulsification dans le MDB-Cuv ont également été déterminés, permettant une meilleure description et compréhension du procédé.

La section 2.6 est dédiée à l'étude énergétique de la réalisation d'une ETC dans le MDB-Cuv. Une comparaison par rapport à des émulsionneurs classiques sera effectuée et les grandeurs déterminées à section 2.2 validées.

Un diagramme de faisabilité a pu être construit à la section 2.7. Ce diagramme permet de cibler le domaine d'application de la méthode présentée en 2.1 permettant d'obtenir des ETC de façon directe avec le MDB-Cuv. Son intérêt est aussi de permettre d'envisager l'extension du domaine d'application du MDB hors des frontières de l'industrie pétrolière.

2.1. Matériels et méthodes

2.1.1. Le mélangeur : historique et description

2.1.1.1. Naissance du mélangeur à deux barreaux en mode cuve (MDB-Cuv)

La géométrie du mélangeur à deux barreaux (MDB) utilisée afin de produire des émulsions très concentrées d'huiles visqueuses dans l'eau est issue, à l'origine, de celle d'un mélangeur par advection chaotique qui a subi par la suite un certain nombre d'adaptations et d'améliorations.

Initialement, un mélangeur chaotique a été développé, à des fins pédagogiques, dans le cadre d'un projet avec le plateau technique Inov-Adour de l'UPPA. Ce mélangeur, présenté Figure 28, est constitué d'un agitateur cylindrique excentré inséré dans une cuve rotative. Il est employé afin de réaliser et d'étudier des mélanges chaotiques de fluides très visqueux. Le mouvement de la cuve et du barreau peuvent être contrôlés indépendamment en co- ou en contre- rotation avec des vitesses constantes, en créneaux, sinusoïdales, en phases ou déphasées etc... Ce régime de mélange à faible vitesse dans lequel les lignes de courant ne sont pas établies s'avère être efficace pour mélanger des fluides très visqueux, disperser des quantités importantes de polymère sans les détériorer etc. [137-139].

Puis, au fil des expériences, ce mélangeur s'est révélé particulièrement efficace pour la réalisation d'émulsions très concentrées (ETC) d'huiles visqueuses dans l'eau. Toutefois, le régime chaotique n'est pas, dans ce cas, le plus approprié car s'il mélange efficacement, les cisaillements sont souvent trop faibles et les elongations de trop courtes durées. Lors de l'émulsification, les gouttes déformées peuvent être relaxées vers leur forme sphérique initiale sans que la rupture ait lieu. Le « mélange » approprié à l'émulsification est obtenu en régime laminaire avec, comme sur la Figure 28 b), une rotation en sens inverse et sans modulation de la cuve et du barreau. Au vu des potentialités de ce mélangeur, en temps qu'émulsionneur, l'IFP s'est montré intéressé par la technologie pour en tester la faisabilité pour la mise en émulsion des bruts lourds.

Des études ont alors été menées dans ce sens afin de définir l'influence de différents paramètres (concentration, vitesses de rotation, paramètres géométriques) lors de la réalisation d'ETC d'huiles visqueuses dans l'eau [140]. Les résultats étant assez prometteurs pour un premier prototype de mélangeur, des études complémentaires ont alors été conduites afin d'améliorer encore ce dispositif. L'objectif est alors d'effectuer un nouveau pas vers la réalisation d'ETC en conduite cylindrique.

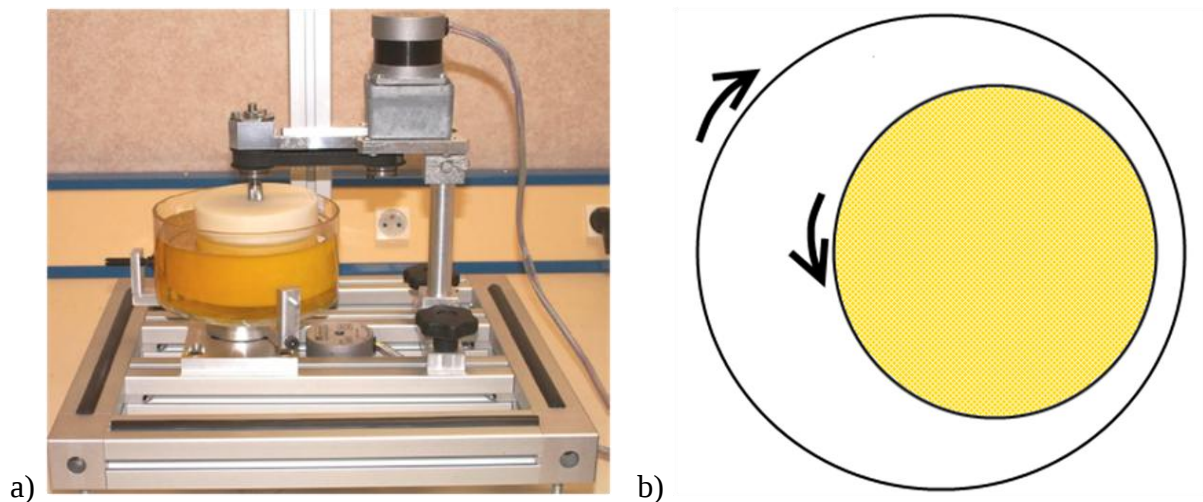


Figure 28 : a) photographie du mélangeur excentrique à un barreau avec cuve mobile. b) Schéma représentatif de ce mélangeur.

2.1.1.2. Description du MDB-Cuv et du protocole opératoire pour la réalisation d'ETC.

2.1.1.2.1. Description du mélangeur

Afin de tendre vers une géométrie qui donne la possibilité d'une production continue d'ETC dans un puits pétrolier, il s'avère nécessaire de rendre fixe la cuve du mélangeur (Figure 28), c'est à dire la conduite dans le cas continu. La solution trouvée pour conserver les zones de cisaillements utiles pour la génération d'ETC, a été l'ajout d'un second barreau, disposé comme indiqué sur la Figure 29. Le mélangeur est ainsi devenu un mélangeur à deux barreaux en cuve (MDB-Cuv).

Ce MDB-Cuv présenté Figure 29, a conservé l'excentricité du barreau principal. Cette excentricité permet la création d'une zone de grand cisaillement, entre ce barreau et la paroi désormais fixe de la cuve (paragraphe 2.4.2.2). Le petit barreau assure un mélange efficace, en modifiant les lignes de courant. Il permet aussi la rupture des gouttes et donc l'émulsification, grâce notamment à cette seconde zone de cisaillement important, au niveau de l'entrefer ε' gros barreau / petit barreau (paragraphe 2.4.2.2). La présence de ce second barreau a ainsi rendu possible l'immobilisation de la cuve, du mélangeur de la Figure 28. La mise en rotation de ce petit barreau n'est pas indispensable et n'a pas ou que très peu d'influence lors de l'émulsification. Sa présence est néanmoins indispensable et de son positionnement dépend la réussite de l'émulsion comme a pu le montrer l'étude paramétrique [141]. Cette étude a également permis d'établir le Tableau 2. Ce tableau précise les valeurs minimales et maximales des paramètres géométriques permettant le positionnement des

éléments du MDB-Cuv, afin de réaliser des ETC, suivant le protocole décrit à la section 2.1.1.2.2.

Ces paramètres géométriques sont :

- La valeur de l'entrefer gros barreau / cuve ε [mm] ;
- La valeur de l'entrefer petit barreau / gros barreau (ε') [mm] ;
- La position angulaire du petit barreau θ [°].

Tableau 2 : valeurs maximales et minimales pour les paramètres géométriques du mélangeur à deux barreaux reportés Figure 29 a) permettant la réalisation de l'ETC.

Paramètres	Valeurs minimales	Valeurs maximales
Ecart gros barreau / cuve ε [mm]	1	5
Ecart gros barreau / petit barreau ε' [mm]	1	3
Position angulaire du petit barreau θ [°]	0	40

Pour la suite, ces grandeurs seront fixées aux valeurs suivantes : $\varepsilon = 3$ mm ; $\varepsilon' = 2$ mm ; $\theta = 30^\circ$ (Figure 29 b)). Les dimensions des différents éléments constitutifs du MDB-Cuv sont les suivantes :

- Diamètre de la cuve : $d' = 150$ mm ;
- Diamètre du petit barreau : $d'' = 15$ mm ;
- Rayon du gros barreau : $r = 50$ mm.

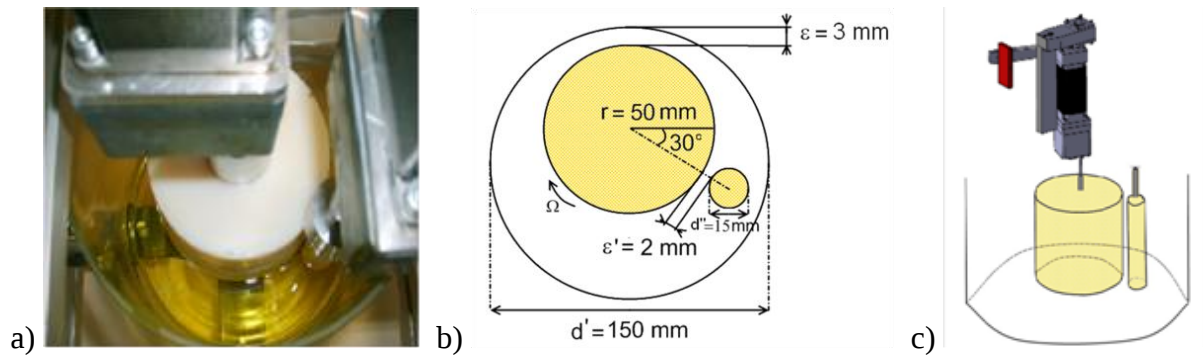


Figure 29 : a) Photographie du mélangeur à deux barreaux en mode cuve ; b) représentation schématique du MDB-Cuv vu de dessus ; c) représentation 3D du dispositif vu de côté avec le moteur principal et le capteur de couple.

2.1.1.2.2. Protocole de réalisation d'ETC dans le MDB-Cuv

La rotation du gros barreau est assurée par un moteur pas à pas. Le contrôle de la vitesse de rotation Ω s'effectue par ordinateur grâce à un logiciel et une interface développée au laboratoire, avec l'aide du plateau technique Inov-Adour. Cette vitesse Ω peut varier de 0 à 120 rotations par minute (rpm). Le sens de rotation n'ayant montré aucune influence significative sur l'émulsification, le sens horaire a été arbitrairement adopté pour le reste de l'étude.

Le moteur de ce gros barreau est monté sur une tige mobile sur laquelle a été fixé un bras de levier dont l'extrémité vient buter sur un capteur de force représenté sur la Figure 29 c). La force exercée par le fluide sur le barreau peut ainsi être mesurée. Par le principe d'action-réaction¹², cette force est égale à celle fournie par le gros barreau sur les fluides présents dans le MDB-Cuv afin de maintenir la vitesse de rotation Ω constante. Connaissant la longueur a [m] du bras de levier et la vitesse angulaire de rotation ω [rad.s⁻¹], il est possible de déterminer le couple C [N.m] puis la puissance P [W] fournie aux fluides au cours de l'émulsification à l'aide des relations (25) et (26) :

$$C = F \cdot a \quad (25)$$

$$P = C \cdot \omega \quad (26)$$

Le mode opératoire mis en place, permettant d'obtenir une émulsion très concentrée (ETC) est le suivant :

- L'huile visqueuse est introduite dans le mélangeur ;
- Le gros barreau est mis en rotation à la vitesse sélectionnée ;
- La phase aqueuse est introduite « d'un seul coup » dans la zone de plus gros volume libre de MDB-Cuv (cf. Figure 29 a) et b)) ;

¹² Principe énoncé en 1687 par Issac Newton selon lequel : « tout corps A exerçant une force sur un corps B subit une force d'intensité égale, mais de sens opposé, exercée par le corps B » [142].

- L'émulsion s'effectue alors et l'évolution la puissance fournie peut être enregistrée.

Nous savons donc, au départ de cette thèse, qu'avec les paramètres géométriques et le protocole définis préalablement, il est possible de réaliser des ETC en une seule étape avec le MDB-Cuv. Il reste toutefois, comme cela est précisé en introduction de ce chapitre à caractériser ce procédé d'émulsification. Toutefois, pour ce faire, il a fallu tout d'abord fixer certains paramètres et, en particulier, choisir une huile représentative de la problématique initiale (la réalisation d'ETC de bruts lourds), et un tensioactif.

2.1.2. Choix de l'huile et du tensioactif

2.1.2.1. L'huile de ricin

Afin d'expliquer le choix de l'huile, il faut se replacer à nouveau dans le contexte historique de ce mélangeur qui est la mise en émulsion des pétroles lourds.

Pour des raisons de sécurité, l'utilisation directe de bruts lourds a été écartée pour mener ces études de recherche qui nécessitent la réalisation de nombreuses manipulations. Il a donc fallu sélectionner une huile dont les caractéristiques physiques (masse volumique et viscosité principalement) sont comparables à celles de ces pétroles lourds. Après de nombreuses recherches, le choix s'est finalement porté sur une huile végétale naturelle : l'huile de ricin.

L'huile de ricin, de première pressée, dont on se servira, provient de la société Seatons. Deux lots différents ont été utilisés au cours de cette thèse. L'huile du lot 1 a une viscosité de 3.4 Pa.s à 20°C et une densité de 974 kg.m⁻³. Celle du lot 2 a quant à elle une viscosité de 5.2 Pa.s pour une densité de 990 kg.m⁻³. Toutes deux présentent néanmoins un comportement rhéologique newtonien illustré Figure 30.

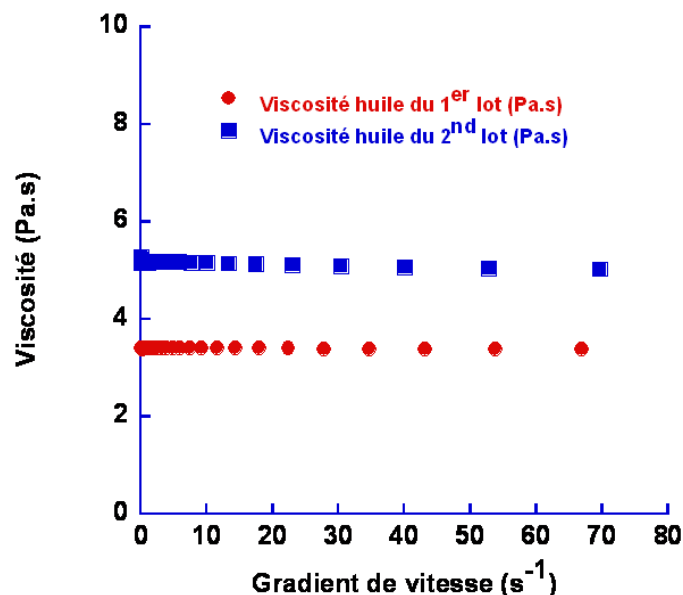


Figure 30 : Evolutions des viscosités des huiles de ricin des lots 1 et 2 en fonction du gradient de vitesse. Mesure réalisé en géométrie Couette à une température de 20°C (cf. paragraphe 2.1.3.1).

2.1.2.2. Le tensioactif

Avant d'aborder directement la question du choix du tensioactif, nous introduirons quelques notions élémentaires sur ces composés qui jouent un rôle majeur dans la formation et la stabilisation des émulsions.

2.1.2.2.1. Définition

Les tensioactifs sont des espèces chimiques dites amphiphiles c'est à dire possédant une double affinité se traduisant par une dualité entre un groupe polaire et un groupe apolaire. La partie polaire de l'espèce apporte l'affinité pour les solvants polaires (eau etc.). On nomme alors généralement cette partie la partie Hydrophile (H). La partie apolaire quant à elle constitue la partie hydrophobe ou Lipophile (L) ayant donc une affinité plus grande pour la phase huile. Un exemple de structure chimique d'un tensioactifs, est donnée Figure 31. Il est fréquent d'adopter la représentation schématique L-H pour représenter les substances amphiphiles [143].

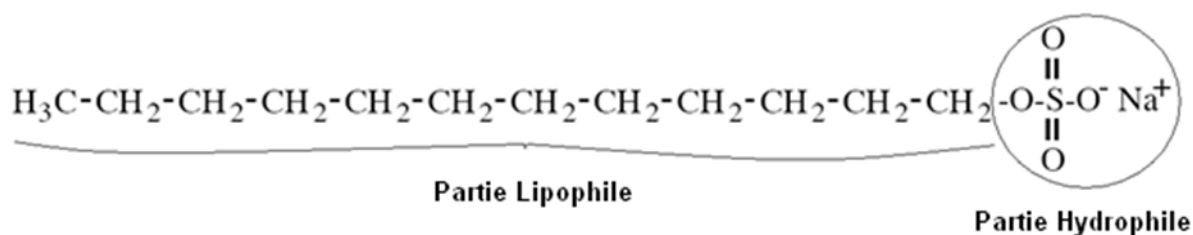


Figure 31 : Exemple de structure chimique d'un tensioactif. Mise en évidence des parties lipophile (L) et hydrophile (H).

Afin de satisfaire cette double affinité, les molécules amphiphiles ont naturellement tendance à migrer vers les interfaces (frontière entre deux phases¹³). Le groupe polaire se positionne dans la phase aqueuse et le groupe apolaire dans la phase organique ou à la surface comme cela est schématisé Figure 32.

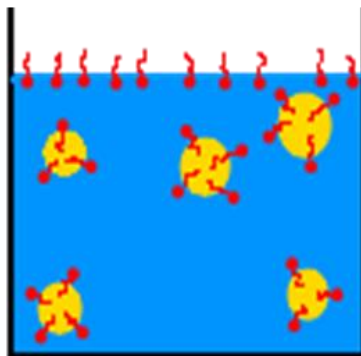


Figure 32 : Représentation schématique du comportement des tensioactifs aux interfaces d'une émulsion huile dans eau.

On appelle tensioactif toute substance possédant une activité interfaciale, ce qui peut ne pas être le cas de tous les amphiphiles. En effet il faut pour cela que le caractère amphiphile soit suffisamment équilibré, c'est-à-dire qu'aucune de ses parties (hydrophile et lipophile) ne prédomine sur l'autre de manière importante. Le terme tensioactif est une traduction du terme anglais « surfactant » qui met en évidence cette « action à l'interface ». L'un des effets du tensioactif est d'abaisser la tension de surface et ainsi de favoriser la rupture des gouttes et donc la formation des émulsions. Une fois l'émulsion réalisée, une couche de surfactant est alors formée à la surface des gouttes dispersées. Cette couche crée des forces de répulsion entre ces gouttelettes. Ces forces de répulsions, qui peuvent avoir différentes origines (électrostatiques, stériques etc.) selon la structure chimique du surfactant, permettent de stabiliser l'émulsion en réduisant la coalescence [144].

Notons enfin que les tensioactifs peuvent aussi être nommés différemment suivant leurs applications et leurs rôles aux interfaces. On rencontre ainsi les termes : détergents, dispersants, émulsionnants, moussants etc.

2.1.2.2.2. Classification

On classe les tensioactifs suivant leur structure chimique ou plus précisément suivant la façon dont ils se dissocient dans l'eau [145]. La plupart d'entre eux se distinguent ainsi

¹³ Milieu dans lequel les paramètres varient de façon continue. Ainsi l'huile, l'eau et l'air par exemple forment trois phases distinctes.

principalement au moyen de la composition de leur groupe H. Les trois principales catégories de tensioactif sont :

- **Les tensioactifs anioniques** (H = sulfonate, carboxylate, ...).
- **Les tensioactifs cationiques** (H = ammonium quaternaire).
- **Les tensioactifs non ioniques** (H = alcool, éther, ...) qui ne s'ionisent pas lorsqu'ils sont en solution aqueuse.

Cette liste est bien évidemment loin d'être exhaustive et, il existe d'autres catégories, d'autres types de tensioactifs tels que :

- **Les tensioactifs amphotères** possédant deux groupes fonctionnels, un anionique et un cationique (ce qui est par exemple le cas des acides aminés). Dans la majorité des cas, c'est le pH qui déterminera quel sera le caractère dominant (anionique en milieu basique et cationique en milieu acide).
- **Les tensioactifs fluorés** possèdent une très grande neutralité chimique, mécanique et thermique mais sont souvent très hydrophobes.
- **Les tensioactifs polymères**, produits depuis plus d'une vingtaine d'années en associant des structures polymérisées de type hydrophile et lipophile.

Notons enfin qu'il subsiste une alternative à l'utilisation des tensioactifs (généralement issues de synthèses) afin de stabiliser les émulsions. Cette stabilisation s'effectue alors par le biais de particules colloïdales représentées Figure 33. Ces émulsions ainsi stabilisées et dépourvues de surfactant sont appelées **émulsions de Pickering** [146]. Afin de permettre leur absorption aux interfaces, et de leur conférer un caractère amphiphile, ces particules sphériques peuvent être fonctionnalisées. La fonctionnalisation consiste à attribuer à l'un des hémisphères un caractère hydrophile et à l'autre, un caractère lipophile [147]. Ces colloïdes fonctionnalisés sont alors appelés « Janus »¹⁴.

Stabilisées par une interface solide, les émulsions de Pickering se différencient notamment des émulsions « classiques », par une stabilité et une élasticité supérieure [148]. L'utilisation de particules permet également de formuler de manière relativement simple des émulsions calibrées en exploitant le phénomène de « coalescence limité » [149-150] qui est schématisé à la Figure 33. Il faut pour cela que l'énergie fournie aux fluides, lors de l'émulsification, soit suffisamment importante pour créer davantage d'interface que celle pouvant être recouverte par les particules. Ainsi, une partie de la surface des gouttes ne sera

¹⁴ Nom attribué par Pierre Gilles de Gennes aux particules dont les hémisphères ne sont pas identiques d'un point de vue chimique, en référence au dieu Romain du même nom, représenté avec deux visages tournés en sens contraires.

pas recouverte et alors, elles coalesceront. Cette coalescence entraînera une diminution de l'interface. L'absorption, l'encrage des particules à l'interface étant irréversible, le processus cessera dès lors que toute l'interface sera recouverte (Figure 33). Le diamètre final des gouttes est fixé par la quantité de particules présentes au début de l'émulsification.

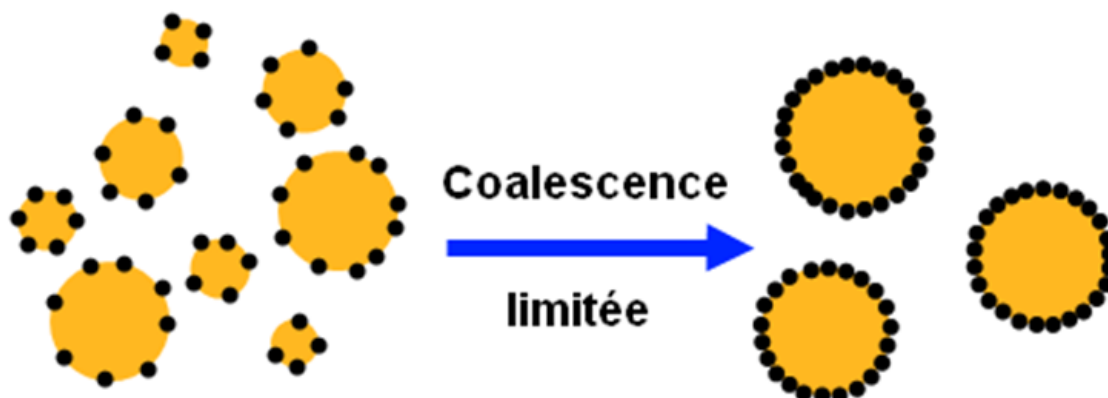


Figure 33 : Schéma représentatif du phénomène de coalescence limitée permettant la réalisation d'émulsions de Pickering calibrées.

Ce type d'émulsion connaît un regain d'intérêt particulièrement important ces dernières années. Les Pickering sont également adaptés à la production d'ETC [148, 151]. Nous refermerons toutefois la parenthèse concernant ce type d'émulsion, les ETC ayant dans cette étude été stabilisées de manière « classique », avec des tensioactifs.

2.1.2.2.3. Tension de surface, Micelles et Concentration Micellaire Critique (CMC)

Une fois à l'interface, le tensioactif a pour effet d'abaisser la tension de surface.

Comme le montre la Figure 34, la valeur de la tension de surface dépend de la concentration en tensioactif [143].

Aux faibles concentrations (zone I Figure 34), la tension de surface diminue rapidement au fur et à mesure que la concentration en tensioactif augmente. En effet, dans cette zone I (Figure 34), plus la concentration en tensioactif est importante, plus il y a de molécules « absorbées » à l'interface.

Aux concentrations intermédiaires, symbolisées par la zone II de la Figure 34, l'interface est occupée par une monocouche de tensioactif. La tension de surface diminue alors linéairement avec le logarithme de la concentration et les tensioactifs se solubilisent peu à peu dans la phase avec laquelle ils ont le plus d'affinité.

A partir d'une certaine valeur de la concentration en tensioactif, la phase dans laquelle le tensioactif est soluble est saturée en molécule individuelle L-H. Ces molécules se regroupent pour former des agrégats appelés micelles. On passe alors dans la zone III de la Figure 34. La concentration à laquelle s'effectue la transition entre les zones II et III est appelée Concentration Micellaire Critique (CMC)¹⁵. Au delà de cette CMC, la tension de surface reste constante en dépit de l'augmentation de la concentration en tensioactif. Cette zone III correspond à une saturation de l'interface. Lors de la réalisation d'émulsion, une concentration en tensioactif supérieure à la CMC assurera cette saturation.

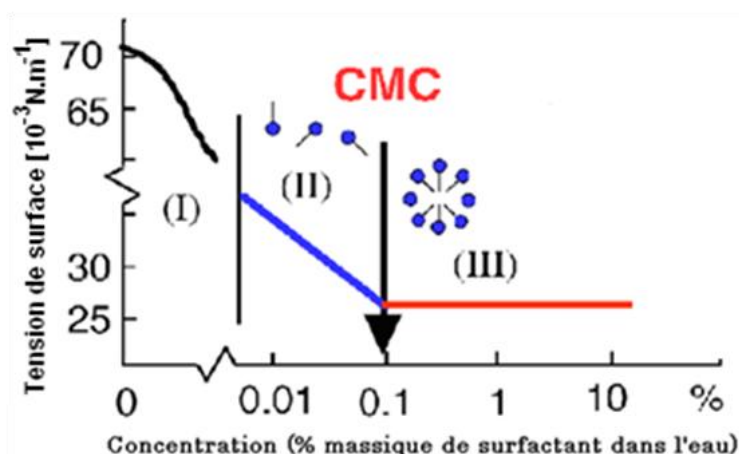


Figure 34: Evolution de la tension de surface (système eau / air) en fonction de la concentration en tensioactif [143].

2.1.2.2.4. Balance Hydrophile Lipophile (HLB) de Griffin

En fonction de leur structure et des conditions physico-chimiques du milieu dans lequel ils se trouvent, les tensioactifs peuvent avoir des comportements et des propriétés différentes. Dans le cadre de la réalisation d'émulsions, tout l'enjeu consiste à sélectionner le tensioactif qui favorisera l'émulsification dans le sens désiré (H/E ou E/H). Pour cela nous avons évoqué, à la section 1.4.2.1, la loi de Bancroft. Toutefois, cette loi empirique compare uniquement les tensioactifs suivant leur solubilité (dans l'eau ou dans l'huile).

Griffin introduisit en 1949 la notion de HLB (Balance Hydrophile / Lipophile – Hydrophilic / Lipophilic Balance) pour rendre compte de l'équilibre entre les groupes L-H. Cette notion rend alors possible une comparaison et une classification des tensioactifs, même si ceux-ci sont solubles dans la même phase [155].

Le concept de Griffin se base sur une méthode expérimentale consistant à attribuer un nombre à la HLB des tensioactifs à partir de deux valeurs de HLB arbitrairement établies

¹⁵ Il existe différentes méthodes permettant de déterminer la valeur de cette CMC [152-154]. Toutefois, il est important de garder à l'esprit que cette valeur est rarement exacte, il s'agit plus d'une valeur autour de laquelle se forme les premières micelles. Cette valeur dépendra également de nombreux facteurs autres que le type et les caractéristiques chimiques du tensioactif (température, type d'huile, environnement physico-chimique etc.).

(HLB = 1 pour l'acide oléique et HLB = 20 pour l'oléate de potassium). La HLB permet alors de sélectionner rapidement les tensioactifs en fonction de l'émulsion que l'on souhaite obtenir. En effet, typiquement, les tensioactifs ayant une HLB inférieure à 7 seront fortement lipophiles et favoriseront les émulsions eau dans huile. A l'inverse, les tensioactifs de HLB supérieure à 10 seront davantage hydrophiles favorisant alors les émulsions huiles dans eau [156]. Cependant, cette valeur seule de la HLB attribuée à un tensioactif reste imprécise car elle ne prend pas en compte la nature des phases et l'environnement physico-chimique du système comme la présence d'électrolytes, d'alcool ou encore l'influence de la température [23] etc. Toutefois, ce concept reste le plus utilisé compte tenu de sa simplicité d'utilisation dans la sélection de tensioactifs lors de la réalisation d'émulsions.

2.1.2.2.5. Choix du Triton X-405

En tenant compte des considérations précisées ci-dessus, le choix du tensioactif s'est porté vers ceux ayant une HLB supérieure à 10. Les tensioactifs non ioniques étant très peu sensibles aux électrolytes, du fait de leur neutralité, nous avons orienté notre choix vers un tensioactif de ce type. Enfin, la bibliographie réalisée au sujet des émulsions pétrolières huile dans eau nous a permis d'arrêter notre choix sur un tensioactif fréquemment rencontré dans cette littérature [157] : le Triton X-405 (HLB = 17.9 ; CMC dans l'eau : 0.159 % [wt/wt] [153], fournit par Sigma-Aldrich).

Ce tensioactif sera mis en solution dans de l'eau déionisée, filtrée à travers un filtre milliporeux de calibre 0.22 μm et dont la conductivité électrique est de 18.3 $\text{M}\Omega\text{-cm}$.

2.1.3. Outils et méthodes d'analyse des ETC

A présent que la composition du système (huile ; eau ; tensioactif) a été déterminée, nous allons décrire les méthodes et les outils qui ont été utilisés afin de caractériser les émulsions obtenues.

2.1.3.1. Les mesures rhéologiques

Les propriétés rhéologiques des émulsions très concentrées (ETC) ont été mesurées en utilisant un rhéomètre Malvern de type Bohlin C-VOR 150 contrôlé en contrainte. La géométrie utilisée pour les mesures est de type Couette. Toutefois, nous nous sommes assurés qu'il n'y avait pas d'effet de glissement aux parois lors des mesures en comparant les résultats obtenus lors de l'analyse d'une ETC type, formulée au moyen du MDB-Cuv, à travers différentes géométries (Couette, cône-plan, plan-plan).

Les mesures de viscosité ont été effectuées en contrainte imposée et, différents paliers de contraintes ont été sélectionnés afin d'étudier l'évolution de la viscosité en fonction du cisaillement sur des gammes comprises entre 0.001 et 200 s⁻¹. Nous avons pris soin d'attendre la stabilité du système à chaque palier de contrainte avant d'effectuer l'enregistrement des mesures. De plus, les mesures ont été effectuées en contraintes croissantes puis décroissantes pour chacun des échantillons.

L'étude oscillatoire a été menée à contrainte fixe (prise dans le domaine linéaire de l'échantillon - paragraphe 1.2.1.2) avec un balayage fréquentiel variant de 0.01 à 30 Hz.

La température de l'échantillon a pu être contrôlée et fixée par un système à effet Peltier.

2.1.3.2. La mesure de la taille et de la polydispersité des gouttes

La mesure directe par imagerie microscopique de la taille des gouttes (TDG) d'une émulsion très concentrées (ETC) est très délicate. En effet, ces gouttes polyédriques étant déformées, il est impossible de définir une grandeur, un diamètre ou un rayon caractéristique à la géométrie de chacune de ces gouttelettes. De plus ces émulsions sont trop concentrées pour permettre une mesure en l'état par des granulomètres à diffraction laser (de type Mastersizer) classiquement utilisés pour la mesure de la distribution de la TDG des émulsions [158-160]. Ainsi, quelle que soit la méthode adoptée, l'obtention de la distribution de la TDG d'une ETC passe par une étape de dilution. Cette dilution permet, comme le montre la Figure 35, de rendre aux gouttelettes une forme sphérique. De plus, l'émulsion diluée perd en opacité.

Dans cette étude, la mesure des diamètres des gouttes dispersée est effectuée par microscopie optique, en suivant la méthode décrite par Tcholakova *et al.* [161]. Dans un premier temps des échantillons de l'ETC sont prélevés le plus délicatement possible (afin de ne pas perturber le mélange), au sein du MDB-Cuv, en cours et/ou en fin de mélange. Ces échantillons sont ensuite dilués, par agitation manuelle douce, dans des solutions aqueuses contenant 4% massique de Triton X-405, afin d'éviter la coalescence des gouttelettes. La fraction volumique de ces gouttes est alors abaissée à une valeur comprise entre 3 et 10%. Différents échantillons de cette dilution sont alors transférés, moins d'une heure après le prélèvement initial, dans le creuset d'une lame de microscope, recouvert ensuite par une lamelle microscopique. Le creuset de forme rectangulaire (profondeur 0.2 mm, largeur 0.7 mm, longueur 1 mm) permet d'éviter l'écrasement et l'étalement des gouttes entre les lames. Les gouttelettes sont alors observées par transmission au travers d'un microscope optique

Leica DMLM au grossissement x10 ou x20. Le microscope étant raccordé à une caméra Leica DFC280, elle-même connectée à un ordinateur, il est possible d'effectuer des acquisitions d'images calibrées via le logiciel Leica IM4.0. La mesure du diamètre individuel de chacune des gouttes est finalement réalisée, par analyse des images microscopiques, avec le logiciel libre ImageJ 1.40 proposé par National Institute of Health (NIH).

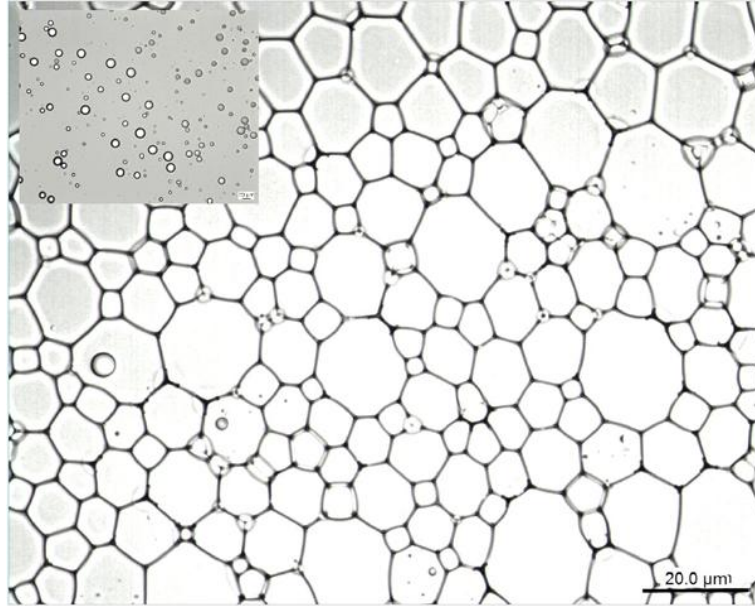


Figure 35 : Photographies de l'émulsion obtenue par microscopie optique (grossissement x20) avant et après (en médaillon) la dilution.

Ainsi, pour chacune des émulsions, quelques milliers de diamètres ont pu être mesurés et, les histogrammes de la distribution de la taille des gouttes ont pu être réalisés. A partir de ces données, les diamètres moyens et de Sauter ont été calculés suivant les équations (27) et (28). Le facteur d'uniformité U est déterminé par l'équation (29). Ce facteur permet de caractériser la « finesse » des émulsions. Si U est inférieur à 0.25, les émulsions seront qualifiées de monodisperse et pour U supérieur à 0.25, elles seront jugées polydisperses [162].

$$d_m = \frac{\sum n_i d_i}{\sum n_i} \quad (27)$$

$$d_{32} = \frac{\sum n_i d_i^3}{\sum n_i d_i^2} \quad (28)$$

$$U = \frac{1}{d^*} \frac{\sum n_i d_i^3 |d^* - d_i|}{\sum n_i d_i^3} \quad (29)$$

Avec n_i le nombre de gouttes de diamètre d_i et d^* le diamètre médian (diamètre auquel le rapport entre la somme du volume des gouttes de diamètres inférieurs sur le volume total des gouttes vaut 0.5).

2.1.3.3. La mesure de la tension de surface

La mesure de la tension de surface entre les phases liquides en présence a été réalisée par la méthode d'analyse du profil d'une goutte montante d'huile générée dans la solution aqueuse. Les mesures ont été réalisées à une température de 20.0 °C, grâce à un tensiomètre Tracker, IT Concept. Les valeurs seront indiquées à plus ou moins 0.5 mN.m⁻¹.

2.2. Nombres adimensionnels et régime de mélange

Avant d'aborder le procédé de mise en émulsion au moyen du MDB-Cuv et maintenant que notre mélangeur a été présenté d'un point de vue géométrique (paragraphe 2.1.1), nous présenterons dans cette partie quelques grandeurs classiquement utilisées afin de caractériser les systèmes d'agitation d'un point de vue physique.

2.2.1. Nombre de puissance, nombre de Reynolds

Comme le montre le Tableau 1 du paragraphe 1.4.3, une des caractéristiques d'un mélangeur est la puissance qu'il fournit aux fluides, afin de les mettre en mouvement. Cette puissance mécanique fournie se traduit au sein du mélangeur par la mise en mouvement des fluides. Puissance fournie et mouvement des fluides sont ainsi liés et dépendent de divers paramètres qui peuvent se regrouper en trois catégories [163] :

- Géométrie des éléments (dimension de la cuve, du système d'agitation etc.) ;
- Propriétés physico-chimiques des fluides (masse volumique, rhéologie etc.) ;
- Conditions et modes opératoires (température, vitesse d'agitation etc.) ;

Il est donc important de pouvoir généraliser ces notions de puissance et d'écoulement par l'intermédiaire de nombres adimensionnels afin de pouvoir caractériser de façon globale le couple fluides / système de mélange. Ces nombres sont le nombre de puissance (N_p) et le nombre de Reynolds (Re).

Le nombre de puissance N_p exprime de façon adimensionnelle la puissance consommée. Il se calcule suivant l'équation (30) :

$$N_p = \frac{P}{\rho N^3 D^5} \quad (30)$$

avec P la puissance fournie [W] ; ρ la masse volumique du fluide [kg.m³] ; N la fréquence de rotation du mobile [tr.s⁻¹] et D le diamètre du mobile [m].

N_p permet une caractérisation énergétique de l'ensemble cuve / mobile. Toute variation d'un paramètre (géométrie du mobile, de la cuve etc.) entraînera une modification du nombre de puissance.

Le nombre de Reynolds révélera le régime d'écoulement développé au sein de la cuve. Il se détermine à partir de l'équation (31) dans laquelle apparaît entre autre la viscosité du fluide η . Aux faibles nombre de Reynolds, l'écoulement est laminaire. A l'inverse, aux nombres de Reynolds élevés, ce régime est turbulent. Entre les deux, il est dit de transition.

$$Re = \frac{\rho N D^2}{\eta} \quad (31)$$

Maintenant que les nombres adimensionnels associés à la puissance et à l'écoulement ont été présenté, nous allons définir et étudier le lien existant entre ces deux grandeurs lors d'un mélange.

2.2.2. Courbes de puissance et régime d'écoulement

2.2.2.1. Généralités

Lors de l'agitation, la puissance fournie combinée à la géométrie du mélangeur influe sur l'écoulement du fluide au sein de la cuve. Ainsi, nombre de puissance et nombre de Reynolds sont dépendants¹⁶. Cette dépendance peut être révélée au travers de courbes, issues de données expérimentales : les courbes de puissance.

Une courbe de puissance est un graphique, en échelle logarithmique, représentant l'évolution du nombre de puissance en fonction du nombre de Reynolds. Quel que soit le système d'agitation étudié, les allures de ces courbes de puissance sont similaires à celle présentée Figure 36. L'allure d'une courbe de puissance peut alors être divisée en trois zones comme illustré sur la Figure 36. Chacune de ces zones correspond à un régime d'écoulement au sein du mélangeur [164-165].

Dans la première de ces zones (zone 1 - Figure 36), le nombre de puissance décroît linéairement, avec une pente égale à -1, avec l'augmentation du nombre de Reynolds. Le produit $N_p Re$ est alors une constante appelée constante de puissance K_p . Sa valeur est propre à un ensemble cuve-agitateur donné [124, 163, 166]. Dans cette zone 1, le régime d'écoulement

¹⁶ Le nombre de puissance peut s'exprimer comme une fonction du nombre de Reynolds et d'un autre nombre adimensionnel, le nombre de Froude qui exprime le rapport des forces d'inerties aux forces de pesanteur ($Fr = N^2 D / g$). Ce nombre apparaît principalement lors d'études de phénomènes à surface libre (cours d'eau, barrage etc.). Dans une cuve agitée, il est généralement pris en compte lors de la formation d'un vortex dans un récipient sans chicane.

associé est laminaire. Dans le cadre de la réalisation d'émulsions, la rupture des gouttes sera alors provoquée par les forces visqueuses comme expliqué au paragraphe 1.4.1.

Dans la troisième zone (zone 3 - Figure 36), le nombre de puissance reste constant en dépit de l'augmentation du nombre de Reynolds. Le régime associé est turbulent. La rupture des gouttes est dans ce cas due aux forces inertielles (cf. 1.4.1).

Entre ces deux zones, la zone 2 correspondant au régime de transition.

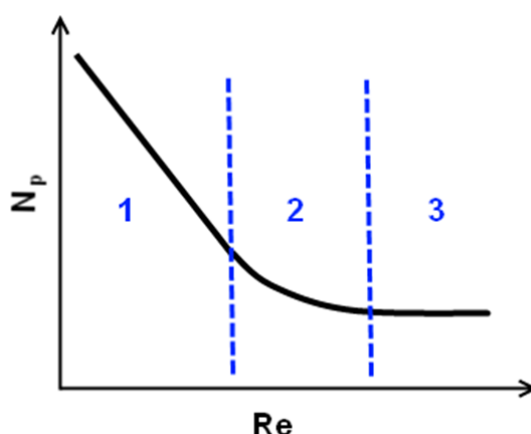


Figure 36 : Allure caractéristique d'une courbe de puissance (échelle logarithmique), nombre de puissance N_p vs nombre de Reynolds Re .

2.2.2.2. Cas du MDB-Cuv

2.2.2.2.1. Construction de la courbe de puissance

Le but est à présent de construire la courbe de puissance pour le mélangeur à deux barreaux en cuve (MDB-Cuv). Cette courbe nous permettra de définir le régime de mélange dans le MDB-Cuv en fonction du nombre de Reynolds (Re) et du nombre de puissance (N_p). Ce régime de mélange déterminera alors le mode de rupture des gouttes lors de l'émulsification, comme indiqué au paragraphe 2.2.2.1.

Pour réaliser cette courbe, différentes huiles, au comportement newtonien, ont été tour à tour introduites dans le MDB-Cuv. Puis, la puissance fournie a été relevée, comme indiqué au paragraphe 2.1.1.2.2. Pour chaque huile, différentes vitesses de rotation du gros barreau comprises entre 10 et 120 rotations par minute ont été utilisées. Les valeurs des viscosités et des masses volumiques mesurées sur les huiles utilisées sont reportées dans le Tableau 3.

Tableau 3 : Caractéristiques (viscosités η et masses volumiques ρ) mesurés à 20°C des huiles utilisées pour déterminer la courbe de puissance du MDB-Cuv.

Huiles	η [Pa.s]	ρ [kg.m ⁻³]
Huile de ricin	3.4	974
Huile d'olive	0.08	914
Huile moteur diesel multigrade 15W40	0.3	882
Huile silicone Dow Corning	11.8	980

Pour chaque huile et pour chaque vitesse de rotation du gros barreau Ω utilisées lors de l'agitation, les nombres adimensionnels N_p et Re ont été calculés à l'aide des équations (30) et (31). La courbe de puissance $N_p(Re)$ ainsi établie est présentée Figure 37. On constate que pour des valeurs de Re inférieure à 10^2 , les points s'alignent sur une droite de puissance de pente -1. Pour $Re < 10^2$ le régime de mélange dans le MDB-Cuv est donc laminaire (cf. paragraphe 2.2.2.1). En termes de viscosité, nous pouvons alors déduire de l'équation (31) que pour le mélange de fluides « lourds » ($\rho \sim 1000$ kg.m⁻³), auxquels est dédié le MDB-Cuv, le régime est laminaire, aux vitesses Ω considérées, si la viscosité du fluide (ou du mélange) est supérieure à 0.2 Pa.s. La rupture des gouttes lors d'une émulsification dans ces conditions est alors essentiellement provoquée par les forces visqueuses (cf. paragraphe 1.4.1.2). Et, la valeur de la constante de puissance K_p reliant Re et N_p est : $K_p = N_p Re = 460$.

Les deux derniers points de la Figure 37, obtenus avec l'huile d'olive à des vitesses de rotation de 90 et 120 rpm, semblent s'éloigner de cette droite de puissance. Le régime correspondant, pour $Re > 10^2$, paraît être l'amorce du régime de transition. Toutefois, le capteur n'étant pas suffisamment sensible et, la vitesse de rotation du barreau étant techniquement limitée à 120 rpm, l'étude n'a pu être menée au-delà de cette prémisse du régime transitionnel.

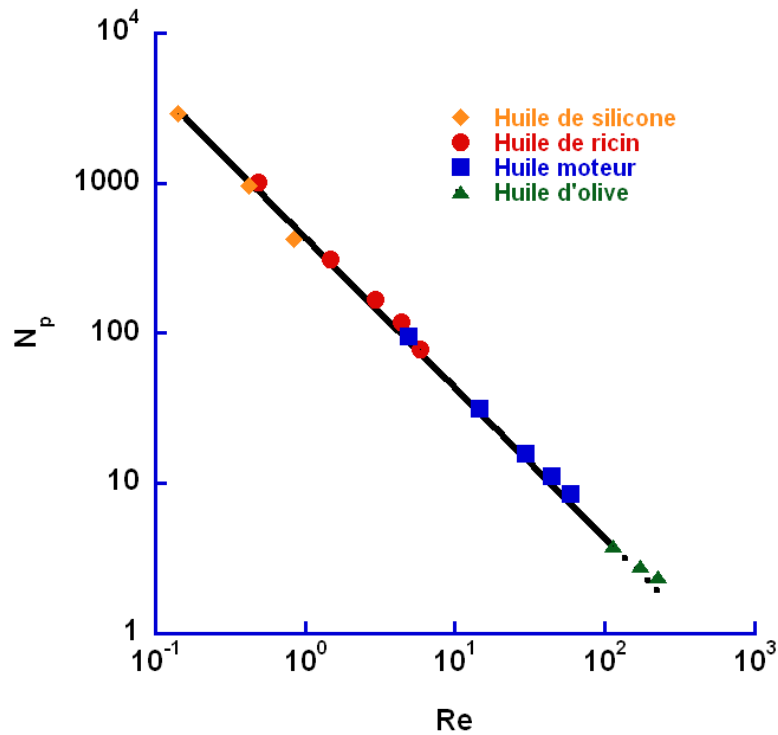


Figure 37 : Courbe de puissance du MDB-Cuv. Mise en évidence du domaine linéaire, correspondant au régime de mélange laminaire et des différents points obtenus pour chaque type d'huile en faisant varier la vitesse de rotation du gros barreau Ω entre 10 et 120 rotations par minute.

Sur la Figure 38 la courbe de puissance du MDB-Cuv est comparée à celles d'autres mélangeurs de types turbine Rushton, ancre etc. rencontrées dans la littérature [165, 167]. On constate alors que, mis à part la courbe obtenue avec une turbine de type Rushton, les courbes de puissance présentent des allures identiques à celle décrite Figure 36. Le domaine du régime laminaire s'étend pour tous ces mélangeurs jusqu'à des valeurs du nombre de Reynolds de l'ordre de 10^2 . Dans cette zone (pour $Re < 10^2$), le nombre de puissance (N_p) du MDB-Cuv est équivalent à celui d'un mélangeur coaxial et est de deux fois plus élevé que ceux obtenus avec des mélangeurs utilisant des mobiles d'agitation de type turbines, des hélices ou ancres. Toutefois, si le nombre de puissance rend compte de l'énergie transmise aux fluides, dans un système de mélange donné, il ne prend pas en compte ni l'efficacité de cette transmission, ni les quantités de fluides brassés, ni la qualité du mélange etc. Ces courbes ne permettent donc pas d'effectuer une comparaison des performances énergétiques de ces mélangeurs.

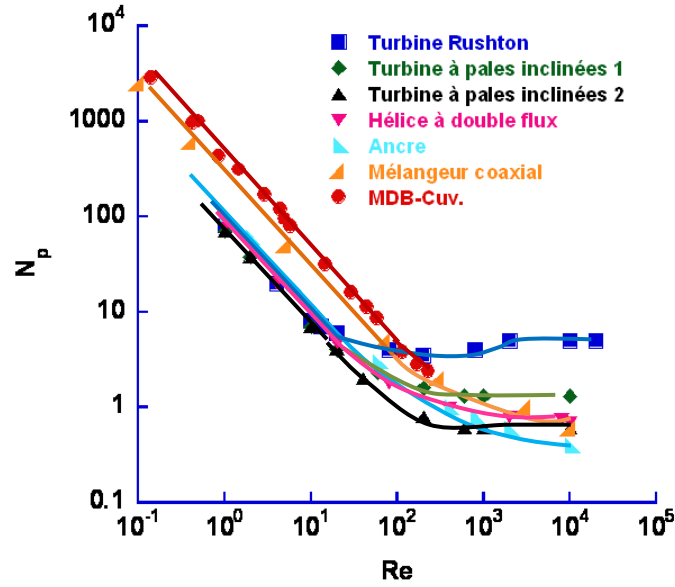


Figure 38 : Comparaison des courbes de puissance entre différents mélangeurs classique et le MDB-Cuv [165, 167].

2.2.2.2.2. Application aux fluides non newtoniens, détermination du gradient de vitesse moyen

Comme décrit au paragraphe 1.3.1, les émulsions très concentrées (ETC) sont des fluides non newtoniens au comportement fortement rhéofluidifiant. Or, la détermination du nombre de Reynolds (Re) nécessite la connaissance de la viscosité du fluide (ou du mélange) présent dans le mélangeur. Mais, dans le cas de fluides rhéofluidifiants tels que les ETC, la viscosité évolue avec le gradient de vitesse. Ainsi, la détermination de Re , lors de la réalisation d'ETC, nécessite tout d'abord d'évaluer le gradient de vitesse moyen régnant au sein du mélangeur.

Ainsi, d'après Metzner et Otto [168], le gradient de vitesse moyen $\dot{\gamma}_{moy}$ [s^{-1}] agissant sur le fluide à proximité de l'agitateur est proportionnel à la fréquence de rotation N [$tr.s^{-1}$] de cet agitateur. La constante de proportionnalité K_{MO} de l'équation (32) liant $\dot{\gamma}_{moy}$ et N est appelée constante de Metzner-Otto. Cette relation est vraie dans le cas où le mélange est laminaire c'est-à-dire dans notre cas, si la viscosité du mélange est supérieure à 0.2 Pa.s (cf. paragraphe 2.2.2.2.1).

$$\dot{\gamma}_{moy} = K_{MO}N \quad (32)$$

Le comportement rhéofluidifiant peut, comme cela est vrai pour les ETC, être modélisé par une loi de puissance de type $\eta = m\dot{\gamma}^{n-1}$ (équation (17) paragraphe 1.3.3.2). En combinant les équations (17) et (31), il est possible de déterminer à partir de l'équation (33), le nombre de

Reynolds moyen associé au mélange d'un fluide rhéofluidifiant dans un mélangeur à une vitesse de rotation donnée [169].

$$Re_m = \frac{\rho N^{2-n} D^2}{m K_{MO}^{n-1}} \quad (33)$$

Avec m et n respectivement les indices de consistance et de comportement du fluide considéré.

Il s'agit à présent d'appliquer ce concept de Metzner-Otto au MDB-Cuv afin de déterminer la valeur de la constante K_{MO} qui lui est associée.

Cette détermination peut alors s'effectuer expérimentalement de la façon suivante [124] :

- Calcul du nombre N_p pour un fluide rhéofluidifiant placé dans le mélangeur et agité à une vitesse de rotation donnée.
- Puis, en se référant au diagramme $N_p = f(Re)$ construit précédemment, on détermine la valeur du nombre de Reynolds correspondant.
- A partir de cette valeur de Re , la viscosité moyenne du fluide étudié, dans les conditions de mélange considérées, peut être calculée :

$$\eta_{moy} = \frac{\rho N D^2}{Re} \quad (34)$$

- Ensuite, à partir de ce cette viscosité moyenne, le gradient de vitesse moyen ($\dot{\gamma}_{moy}$) peut à son tour être évalué à partir du rhéogramme correspondant au fluide étudié.
- Enfin, connaissant ce $\dot{\gamma}_{moy}$ et de la vitesse de rotation N de l'agitateur, on calcule la constante de Metzner-Otto K_{MO} associée en régime laminaire au MDB-Cuv.

Dans la pratique, afin de prendre en compte les éventuelles erreurs expérimentales, différents fluides rhéofluidifiant et différentes vitesses de rotation ont été utilisés afin de déterminer K_{MO} . Plusieurs solutions aqueuses de polyacrylamide (PAM) ont ainsi été préparées à différentes concentrations ($8.5 < C_{PAM} < 50 \text{ g.L}^{-1}$) afin d'obtenir des fluides plus ou moins rhéofluidifiants. Le rhéogramme de chacun de ces fluides est donné Figure 39. 400 mL de chacune de ces solutions ont alors été placés dans le MDB-Cuv puis, une fois la puissance fournie déterminée pour chacune d'elle, à différentes vitesses de rotation Ω , la constante K_{MO} moyenne du MDB-Cuv a pu être déterminée :

$$K_{MO} = \frac{\dot{\gamma}_{moy}}{N} = 54 \quad (35)$$

Bien entendu, nous nous sommes assuré que pour chaque mesure effectuée le régime était laminaire *i.e.* que la valeur du nombre de Reynolds était inférieure à 10^2 .

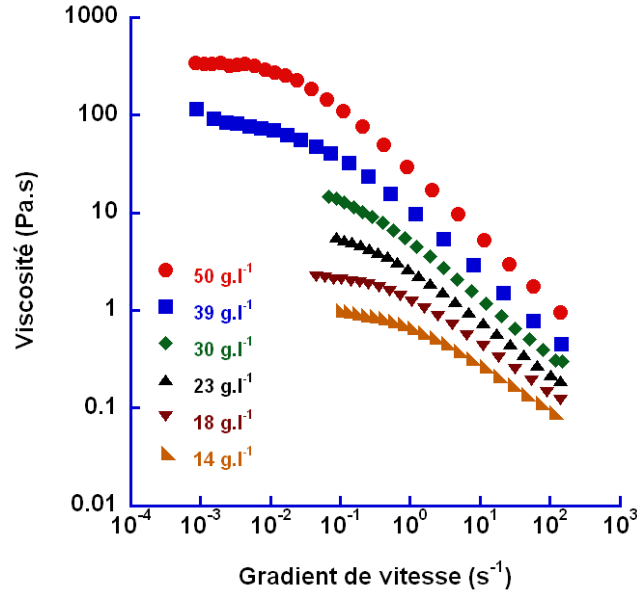


Figure 39 : Evolution de la viscosité en fonction du gradient de vitesse pour les solutions de PAM utilisées pour déterminer la constante de Metzner et Otto du MDB-Cuv.

Pour une question pratique, le gradient de vitesse moyen a ensuite été exprimé, équation (36), en fonction de la vitesse de Ω toujours pour des nombres de Reynolds moyens inférieurs à 10^2 .

$$\dot{\gamma}_{moy} = 0.89\Omega \quad (36)$$

Bien que ce concept publié en 1957 ait fait ses preuves et ait été utilisé et cité à maintes reprises [170], il convient de rester prudent quant à son utilisation appliquée à un nouveau système de mélange, en particulier lors de l'utilisation de fluides fortement rhéofluidifiants et élastiques [163, 171]. Une validation de ce concept (et des valeurs des différentes constantes associées) appliqué au MDB-Cuv sera apportée au paragraphe 2.6.2.

Maintenant que le régime de mélange a été identifié dans le MDB-Cuv, pour des vitesses de rotation du gros barreau comprise entre 10 et 120 rpm et que la relation entre cette vitesse de rotation et le gradient de vitesse moyen a été établie, nous allons à présent nous consacrer à l'étude de la réalisation des ETC d'huile dans l'eau au moyen de ce MDB-Cuv. Nous entreprendrons alors :

- de caractériser l'influence de différents paramètres (fraction volumique de l'huile dispersée, puissance fournie etc.) sur la réalisation de l'émulsion ;
- de définir quelles sont les étapes conduisant à la formation de l'ETC ;
- d'identifier le mode de rupture des gouttes lors de cette émulsification ;
- de quantifier l'énergie fournie ;
- et enfin de réaliser un « outil » permettant de déterminer la faisabilité d'une ETC dans ce MDB-Cuv de façon directe, en suivant le protocole décrit au paragraphe 2.1.1.2, en connaissant seulement les caractéristiques des phases aqueuse et huileuse.

2.3. Influence de la fraction volumique d'huile dispersée

Afin de déterminer l'influence de la fraction volumique de la phase dispersée Φ lors de la réalisation d'ETC dans le MDB-Cuv, différentes émulsions ont été réalisées à différentes valeurs de Φ . La phase dispersée est de l'huile de ricin du lot 2 dont les caractéristiques sont données au paragraphe 2.1.2.1. Les paramètres fixés sont alors les suivants :

- Vitesse de rotation du gros barreau $\Omega = 90$ rpm ;
- Nature de la phase aqueuse et concentration massique en Triton X-405 dans l'eau (15.9%).

Le protocole opératoire et les caractéristiques géométriques du mélangeur utilisés sont décrits au paragraphe 2.1.1.2. Le volume initial d'huile reste fixe et égal à 400 mL pour chacune des expériences. Seul le volume de la solution aqueuse injecté varie, afin de réaliser des ETC contenant une fraction volumique en huile, Φ de 85% (ETC₈₅) ; 91% (ETC₉₁) et 95% (ETC₉₅). Par la suite, la nomenclature ETC_i, où i représente la fraction volumique en huile est adoptée.

2.3.1. Influence sur la taille des gouttes

Nous pouvons d'emblée indiquer, qu'avec 95% d'huile, l'ETC₉₅ n'a pas pu être réalisée et une émulsion inverse eau dans huile a été obtenue.

Aux deux autres valeurs de Φ étudiées, les ETC ont été obtenues dans le sens souhaité. Les mesures de la distribution de la TDG et de la viscosité ont été effectuées afin de comparer

les émulsions obtenues. Le temps d'émulsification, pour chaque émulsion, a été fixé à 2400 secondes (40 minutes).

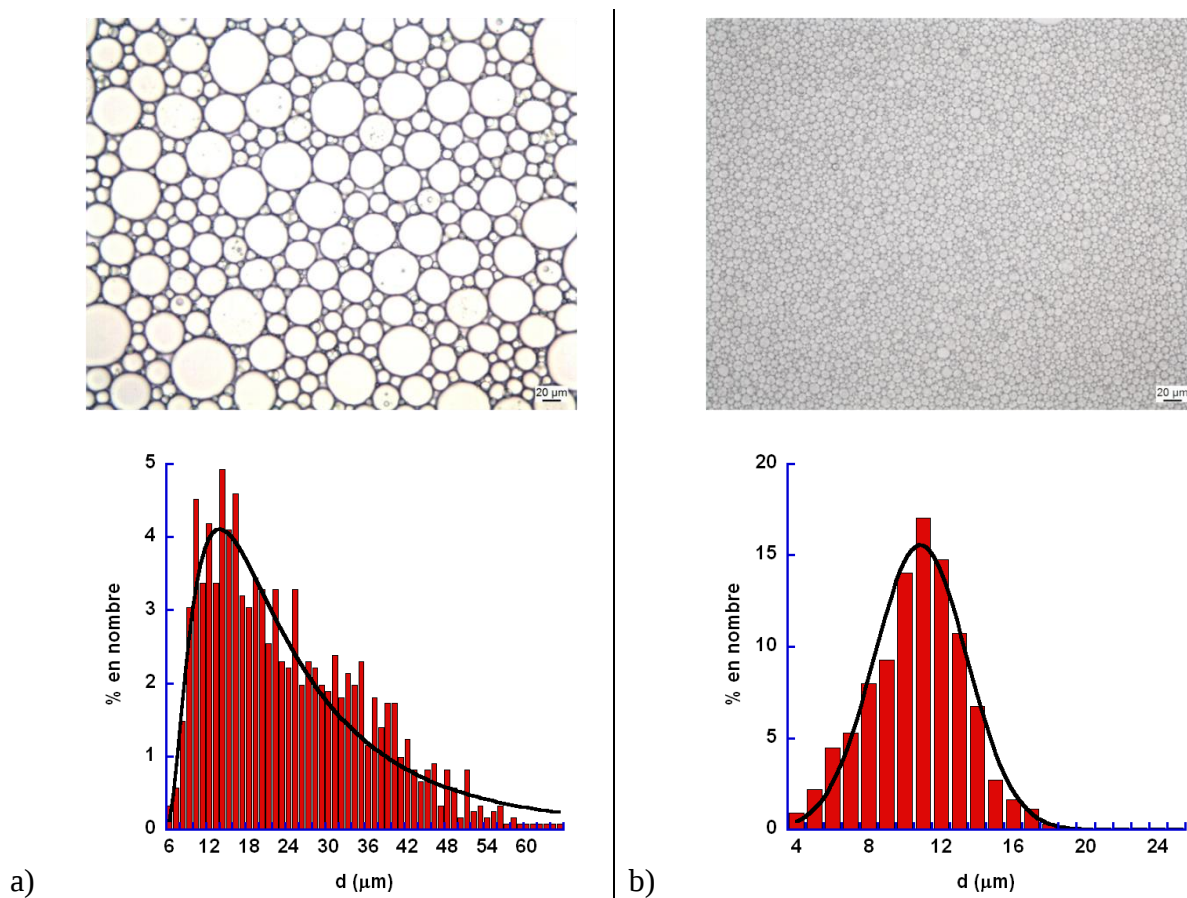


Figure 40 : Photographies prises au microscope optique et distributions en nombre de la taille des gouttes pour les émulsions réalisées a) pour l'ETC₈₅ et b) l'ETC₉₁. Les modèles (courbes noires) sont des lois de distribution a) log-normale et b) gaussienne (normale).

La Figure 40 montre clairement qu'après 2400 secondes d'émulsification, l'ETC₉₁ (Figure 40 b)) est plus fine que l'ETC₈₅ (Figure 40 a)). Cette différence est nettement visible par comparaison directe des photographies prises à travers l'objectif du microscope avec un grossissement similaire ($\times 20$). De plus, les courbes de distribution de la taille des gouttes confirment cette impression visuelle. En effet, même si chacune de ces distributions est monomodale, le spectre de l'ETC₉₁ est bien moins étalé ($4 < d < 25 \mu\text{m}$) que celui de l'ETC₈₅ ($6 < d < 65 \mu\text{m}$). Il s'ensuit comme le montre le Tableau 4 un diamètre moyen d_m , un diamètre de Sauter d_{32} et un facteur d'uniformité U plus faibles pour l'ETC₉₁. Toutefois, d'après la valeur du facteur d'uniformité U , déterminé à partir de l'équation (29), ces deux ETC peuvent être qualifiées de monodisperses.

Tableau 4 : Comparaison du diamètre moyen d_m , du diamètre de Sauter d_{32} et du facteur d'uniformité U , pour les ETC obtenues avec une fraction volumique en huile de 85 % (ETC₈₅) et de 91 % (ETC₉₁), après 60 minutes d'émulsification.

	ETC ₈₅	ETC ₉₁
d_m [μm]	24 ($\pm$ 1)	10.5 ($\pm$ 1)
d_{32} [μm]	35 ($\pm$ 1)	12 ($\pm$ 1)
U	0.25 ($\pm$ 0.01)	0.19 ($\pm$ 0.01)

2.3.2. Influence sur la viscosité

Comme il vient d'être montré au paragraphe précédent, une fraction volumique de phase dispersée Φ de l'ordre de 91% est la plus appropriée afin d'obtenir des ETC d'huile très visqueuse dans l'eau clairement monodisperses et ayant une taille de goutte (TDG) relativement réduite, en utilisant le mélangeur à deux barreaux en cuve (MDB-Cuv), suivant le protocole décrit au paragraphe 2.1.1.2.2.

Toutefois, comme cela a été discuté à la section 1.3, la distribution, la TDG et la fraction volumique de la phase dispersée ont des conséquences non négligeables sur la viscosité η_m d'une ETC. Ainsi, en comparant l'évolution de la viscosité des émulsions ETC₈₅ et ETC₉₁ en fonction du gradient de vitesse, on constate tout d'abord que les allures de ces courbes sont similaires, à celle décrite au paragraphe 1.3.1.3. La viscosité diminue tout d'abord de façon importante aux faibles cisaillements ($\dot{\gamma} < 10^{-2} \text{ s}^{-1}$) puis, il apparaît un « pseudo plateau » ($10^{-2} < \dot{\gamma} < 10^{-1}$) induit par le réarrangement des gouttelettes. Enfin, cette viscosité diminue de nouveau rapidement aux gradients de vitesse plus élevés ($\dot{\gamma} > 10^{-1}$).

Dans la gamme de cisaillement étudiée, la viscosité de l'ETC₉₁ est supérieure à celle de l'ETC₈₅. Néanmoins, on remarque Figure 41 a) que l'écart entre ces viscosités est particulièrement important aux faibles gradients de vitesse ($< 1 \text{ s}^{-1}$), pour lesquels l'ETC₉₁ est 10 fois plus visqueuse que l'ETC₈₅. Puis, pour des gradients de vitesses plus élevés, le comportement rhéofluidifiant est plus marqué pour l'ETC₉₁ si bien que les viscosités des deux émulsions sont du même ordre de grandeur pour un cisaillement de 60 s^{-1} ($\eta_{ETC91} = 1.8 \text{ Pa.s}$ et $\eta_{ETC85} = 1.3 \text{ Pa.s}$). Cette comparaison des caractères rhéofluidifiants de ces ETC peut être quantifiée en comparant les indices de comportement de la loi de puissance (équation (15) paragraphe 1.3.3.2) appliquée afin de modéliser (Figure 41 b)) l'évolution de la viscosité avec le gradient de vitesse après le « pseudo-plateau ». Cet indice de comportement vaut 0.52 pour

l'ETC₈₅ et est près de deux fois moins élevé (0.29) pour l'ETC₉₁ qui est donc bien plus rhéofluidifiante. Les valeurs des coefficients de consistance des lois de puissance utilisées Figure 41 b) sont respectivement de 8.5 et de 34 pour l'ETC₈₅ et à l'ETC₉₁.

Ces indices de comportement et ces coefficients de consistance, nous permettent alors de déterminer d'après l'équation (33), le nombre de Reynolds moyen Re_m caractérisant l'écoulement lors de l'émulsification. Les valeurs de Re_m sont alors de 14 et de 10 pour l'ETC₈₅ et l'ETC₉₁. Ces valeurs de Re_m sont inférieures à 10^2 , le régime de mélange lors de l'émulsification dans le MDB-Cuv est bien laminaire (cf. paragraphe 2.2.2.2.1).

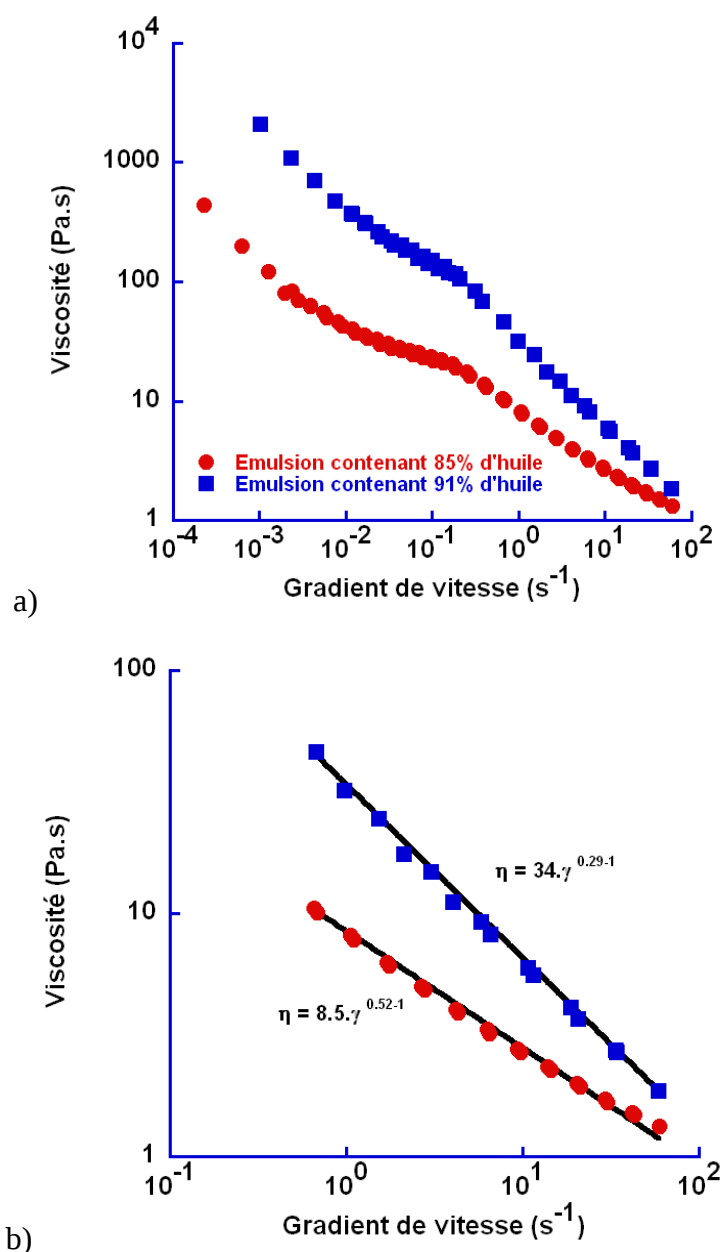


Figure 41 : a) Evolution de la viscosité en fonction du gradient de vitesse pour l'émulsion obtenue avec 85% d'huile (ETC₈₅, ronds rouges) et pour celle obtenue avec 91% d'huile (ETC₉₁, carrés bleus). b) Modèle de la loi de puissance (traits continus) appliqué aux ETC pour les plus hauts gradients de vitesse (après le pseudo plateau $> 0.1 s^{-1}$).

2.4. Influence de la vitesse de rotation et du temps d'émulsification

Nous allons à présent étudier l'influence du temps de mélange et de la vitesse de rotation du gros barreau Ω [rpm] sur les émulsions très concentrées (ETC) obtenues dans le MDB-Cuv.

Le protocole est décrit au paragraphe 2.1.1.2.2. L'huile utilisée est celle du lot 1 (cf. paragraphe 2.1.2.1). L'ETC est formulée avec une fraction volumique Φ en huile de 91%. Les vitesses de rotation étudiées sont les suivantes : $\Omega = 30 ; 60 ; 90$ et 120 rpm. Au cours de l'émulsification, des prélèvements seront réalisés à différents temps de mélange pour chacune des valeurs de Ω étudiées.

Notons qu'une limite semble avoir été atteinte car, pour $\Omega = 30$ rpm, une émulsion inverse eau dans huile a été obtenue. Il n'y a pas eu de prélèvement réalisé sur cette émulsion inverse. Les résultats présentés par la suite ne concerneront donc pas cette vitesse de rotation.

2.4.1. Influence sur la taille des gouttes

Chaque prélèvement effectué lors de l'émulsification est analysé par microscopie et traitement d'image afin d'étudier la distribution de la taille des gouttes et de déterminer le diamètre moyen d_m , le diamètre de Sauter d_{32} et le facteur d'uniformité U à différents temps de mélange, pour chacune des vitesses de rotation comme décrit au paragraphe 2.1.3.2.

La Figure 42 présente les répartitions en nombre de la taille des gouttes des ETC₉₁ obtenues à différents temps d'émulsification dans le MDB-Cuv, pour une valeur de Ω de 90 rpm. Dans un premier temps, après 180 secondes, la distribution obtenue à la Figure 42 a) est relativement étalée, avec des diamètres de gouttes compris entre 5 et 92 μm . L'émulsion est alors polydisperse comme l'atteste la valeur de U reportée Figure 43 a). Puis, après 780 secondes d'émulsification (Figure 42 b)), le spectre se resserre, les diamètres sont alors compris entre 5 et 41 μm . Ceci se traduit Figure 43 b) par une forte diminution du diamètre moyen des gouttes de l'ETC dans les premiers temps de l'émulsification. L'émulsion peut alors être qualifiée de monodisperse avec une valeur de U inférieure à 0.25 (Figure 43 a)). Enfin, après 2400 secondes (40 minutes) d'émulsification, le pourcentage du nombre de gouttes ayant un diamètre compris entre 9 et 15 μm augmente de manière significative alors que la population de gouttes ayant un diamètre supérieur a diminué voir même disparue.

Ainsi, comme le montre la Figure 43, le diamètre moyen des gouttes de l'ETC et le facteur d'uniformité diminue encore entre la 780^{ème} et la 2400^{ème} seconde d'émulsification pour $\Omega = 90$ rpm.

Ces évolutions sont comparables quelle que soit la vitesse Ω considérée. La taille des gouttes diminue tout d'abord rapidement, les gouttes de diamètre élevé sont relativement nombreuses et s'étirent, sous l'effet des forces visqueuses. Elles forment alors de minces fils cylindriques. Puis sous l'effet des instabilités de Rayleigh, ces fils se rompent, pour donner naissance à plusieurs gouttelettes de plus petit diamètre [99, 172]. Ceci se matérialise (Figure 43) par une diminution rapide du diamètre moyen et la formation d'une émulsion monodisperse [173-174].

Il apparaît alors un second régime de rupture beaucoup plus lent et dont le mode dépendra du diamètre de la goutte, de la viscosité de la matrice (de l'émulsion), de la contrainte exercée sur la goutte et du degré de confinement [175-176]. Enfin, après moins de 45 minutes d'émulsification, les distributions, les diamètres moyens et le facteur d'uniformité n'évoluent plus de manière significative.

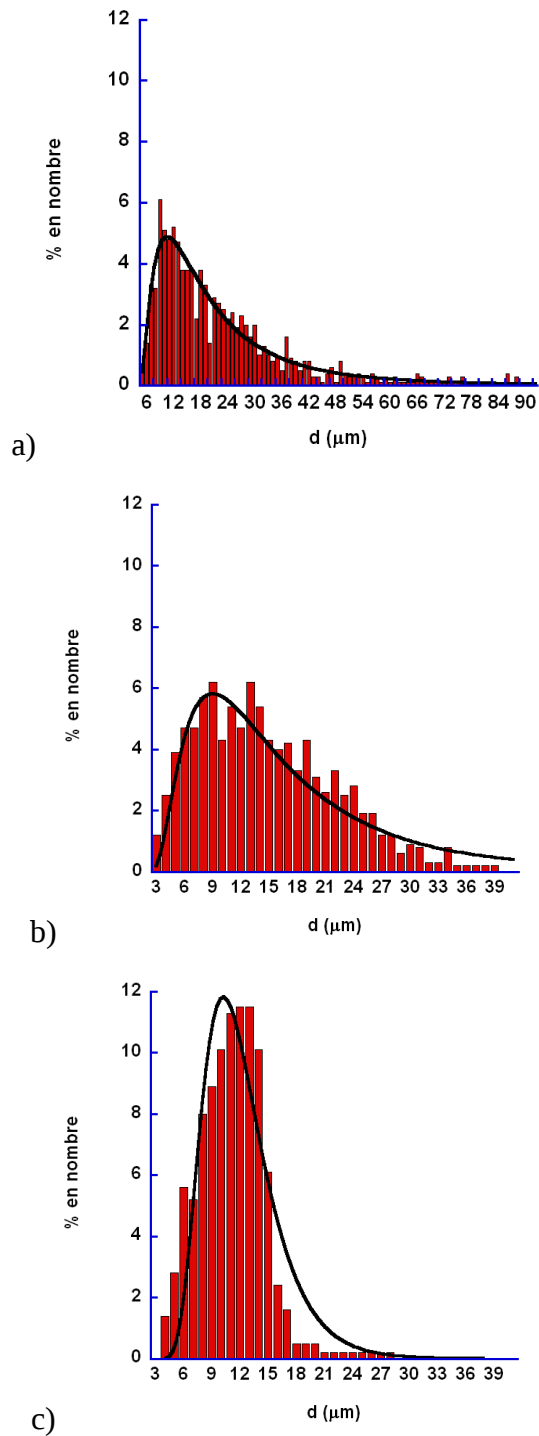
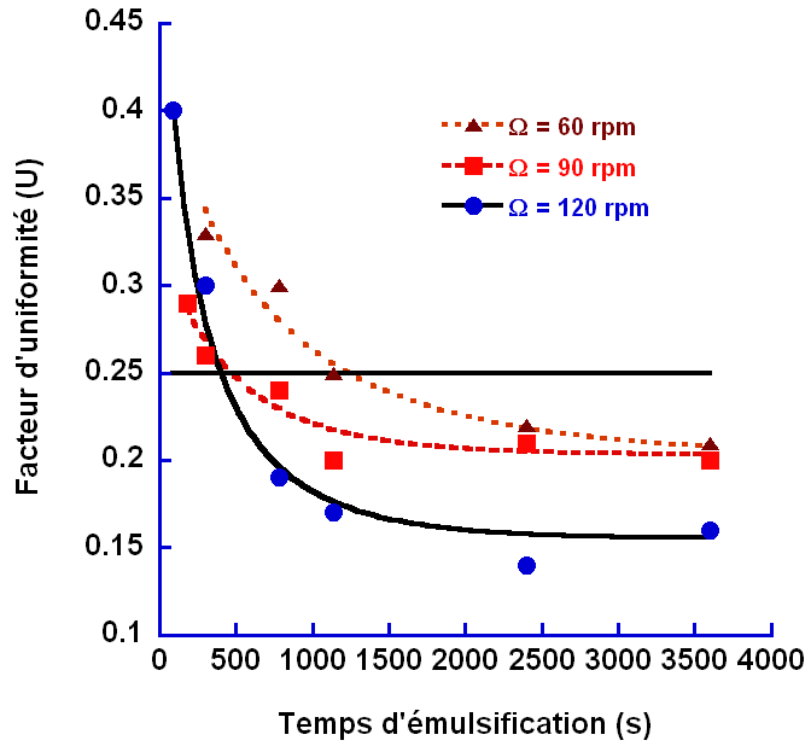
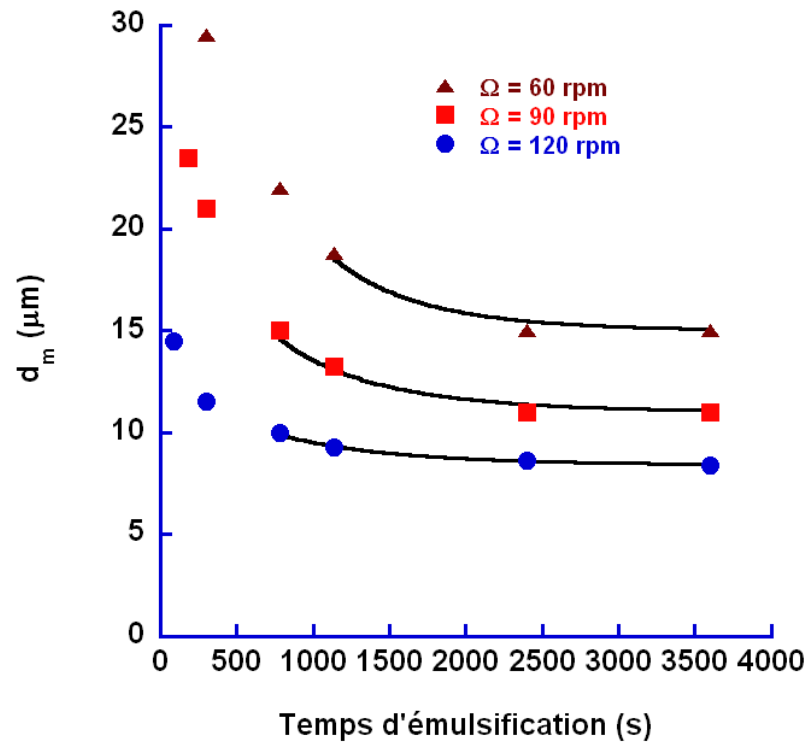


Figure 42 : Distributions en nombre de la taille des gouttes aux temps d'émulsification de l'ETC₉₁ t = a) 300 ; b) 780 ; c) 2400 s pour une vitesse de rotation du gros barreau $\Omega = 90$ rpm. Les modèles (courbes noires) sont des lois de distribution log-normale.



a)



b)

Figure 43 : ETC₉₁ ; évolution a) du facteur d'uniformité U et b) de la taille des gouttes en fonction du temps d'émulsification pour chacune des trois vitesses de rotation étudiées $\Omega = 60$; 90 ; 120 rpm. La droite horizontale de la figure a) symbolise la frontière entre les émulsions pouvant être qualifiées de monodisperses ($U < 0.25$) et celles polydisperses ($U > 0.25$).

Mabille et *al.* [162] proposent de modéliser l'évolution du diamètre moyen en fonction du temps de mélange au cours du second régime. Pour cela, ils considèrent qu'une goutte se rompt, par unité de temps, en $r+1$ petites gouttelettes jusqu'à ce que le diamètre final d_s soit

atteint. La variation dans le temps du nombre n de gouttelettes peut alors s'exprimer de la manière suivante : $dn = r.n(t).dt$.

En considérant ensuite que le nombre de gouttelettes r issue de la rupture d'une goutte dépend du diamètre d de la goutte mère, Mabilie et *al.* proposent une relation empirique permettant de relier entre eux ces différents paramètres : $r = r_0(d-d_s)/d_s$. Avec r_0 le taux de rupture [s^{-1}].

Puis, en prenant en considération la conservation du volume lors de la rupture, ils parviennent à formuler l'équation (37) afin de modéliser lors de ce second régime l'évolution du diamètre moyen d_m dans le temps.

$$d_m(t) = \frac{d_s}{1 - \frac{d_0 - d_s}{d_0} \exp\left(-\frac{r_0 t}{3}\right)} \quad (37)$$

Avec d_0 le diamètre initial de la première émulsion monodisperse.

Lors de l'élaboration de cette relation, Mabilie et *al.* utilisent au temps $t = 0$ une émulsion primaire monodisperse. Or, dans notre cas, la première ETC monodisperse est obtenue au cours de l'émulsification, soit pour un temps $t = t_0 \neq 0$ s (Figure 43 a)). Ainsi, afin de prendre en compte ce déphasage temporel, nous avons introduit ce temps t_0 dans l'équation proposée par Mabilie et *al.* L'équation (38) a ainsi été obtenue.

$$d_m(t) = \frac{d_s}{1 - \frac{d_0 - d_s}{d_0} \exp\left(-\frac{r_0 (t - t_0)}{3}\right)} \quad (38)$$

La valeur du temps t_0 est déterminée à partir des courbes reportées Figure 43 a), modélisant l'évolution de U en fonction du temps t d'émulsification. $t_0 = t$ lorsque $U(t) = 0.25$. La valeur du diamètre final d_s correspond pour chacune des vitesses de rotation étudiées au d_m calculé en fin d'émulsification. Puis, en considérant d_0 et r_0 comme paramètres libres indépendants, nous avons fait correspondre le modèle (38) aux données expérimentales obtenues pour les différentes vitesses de rotations. Ces modèles sont représentés par les courbes continues sur la Figure 43 b). Les valeurs de ces différents paramètres d'ajustement sont reportées dans le Tableau 5.

Tableau 5 : Valeurs des paramètres de l'équation (38) en fonction de la vitesse de rotation Ω [rpm] du gros barreau. Avec t_0 [s], le temps auquel est obtenue la première émulsion monodisperse ; d_0 [μm], le diamètre moyen initial de la première émulsion monodisperse ; d_s [μm], le diamètre moyen final obtenu en fin d'émulsification ; r_0 [s^{-1}], le taux de rupture.

Ω [rpm]	t_0 [s]	d_0 [μm]	d_s [μm]	r_0 [s^{-1}]
60	1200	19	15	0.0030
90	470	18	11	0.0038
120	400	11	8.5	0.0040

Quelle que soit la valeur de Ω considérée ici, les valeurs obtenues pour r_0 sont du même ordre de grandeur ($\sim 0.004 \text{ s}^{-1}$) et 5 fois inférieures à celles obtenues par Mabillet et al [162]. Notons également que l'inverse de ce taux de rupture est défini comme étant un temps caractéristique de fragmentation. Sa valeur est comprise ici entre 250 et 333 secondes pour $\Omega = 120$ et $\Omega = 60$ rpm respectivement. La valeur relativement élevée de ce temps caractéristique peut être perçue comme un avantage car cela permet d'obtenir des émulsions monodisperses, dont la taille des gouttes peut être contrôlée uniquement en agissant sur le temps d'émulsification. Et contrôler la taille des gouttes revient à contrôler la rhéologie de l'ETC.

De plus l'augmentation de Ω , entraînant une augmentation du gradient de vitesse moyen au sein du MDB-Cuv (équation (36) paragraphe 2.2.2.2.2), provoque une diminution des diamètres moyens quel que soit le temps d'émulsification. Ainsi, la gamme des diamètres accessibles ne sera pas la même en fonction de la vitesse de rotation Ω sélectionnée. En effet, comme le montre la Figure 43 b), une vitesse Ω de 60 rpm permet avec les fluides et les concentrations utilisées, d'obtenir des ETC monodisperses dont le diamètre moyen d_m est compris entre 15 et 19 μm ($\pm 1 \mu\text{m}$). Une valeur de Ω de 120 rpm donne elle accès à des ETC monodisperses de diamètres moyens compris entre 8.5 et 11 μm ($\pm 1 \mu\text{m}$). Enfin, quelle que soit la vitesse de rotation, le diamètre moyen final semble être atteint pour une valeur du temps de mélange comprise entre 2000 et 2500 secondes (environs 30 à 40 minutes).

Un nouveau temps caractéristique peut alors être introduit afin de déterminer de façon objective la fin de l'émulsification. Ce temps final noté $t_{5\%}$ est défini comme étant celui pour lequel l'écart entre le diamètre moyen d_m de l'ETC et le diamètre final d_s est de 5% ($d_{5\%} = 1.05 d_s$). La valeur de $t_{5\%}$ déterminée aux différentes vitesses de rotation est indiquée dans le Tableau 6. Ce temps caractéristique est de l'ordre de 2000 secondes pour chacune des vitesses de rotation étudiée. Ce temps est important à définir car il fixe la fin de l'émulsification c'est-à-dire le temps à partir duquel l'évolution de la taille des gouttes (et

donc des propriétés) de l'émulsion réalisée, pour une composition et une concentration données peut être négligée.

Tableau 6 : Temps correspondant à la fin de l'émulsification ($t_{5\%}$ [s]) en fonction de la vitesse de rotation utilisée (Ω [rpm]).

Ω [rpm]	$t_{5\%}$ [s]
60	2000
90	2100
120	1800

Comme nous l'avons plusieurs fois signalés, distribution, TDG et rhéologie des ETC sont fortement liés (cf. paragraphe 1.3.2). Nous verrons donc, au point suivant, comment varie la viscosité de l'ETC huile de ricin dans eau au cours de sa formation dans le MDB-Cuv en fonction du temps de mélange et de la vitesse de rotation.

2.4.2. Influence sur la rhéologie de l'ETC

Les émulsions très concentrées (ETC) ont été réalisées en utilisant le même protocole et les mêmes fluides, dans les mêmes quantités que celles exposées précédemment.

Cette fois cependant, l'étude rhéologique nécessitant une quantité de matière relativement importante, une nouvelle émulsion a été réalisée et, l'émulsification a été arrêtée pour chacun des temps de mélange. En plus de l'étude rhéologique, une analyse de la TDG nous a permis de valider les résultats présentés précédemment.

2.4.2.1. Evolution de la viscosité

La Figure 44 montre l'évolution de la viscosité de l'ETC η_m lors de sa formation dans le MDB-Cuv pour les différentes vitesses de rotation du gros barreau Ω étudiées. On constate alors que quelle que soit Ω , la viscosité augmente tout d'abord de manière conséquente jusqu'au temps $t \sim 1000$ secondes puis cette évolution se fait de façon bien plus modérée. Il y a donc une similitude de comportement entre l'évolution de la taille des gouttes (Figure 43 b)) et celle de la viscosité au cours de l'émulsification ce qui confirme le lien entre ces deux paramètres.

Afin de mettre en évidence cette évolution de la viscosité en fonction du temps de mélange, chaque courbe de viscosité a été modélisée, pour des valeurs du gradient de vitesse

située après le pseudo-plateau, en utilisant la loi de puissance (équation (15) paragraphe 1.3.3). La Figure 45 présente alors les évolutions du coefficient de consistance m et de l'indice de comportement n en fonction du temps d'émulsification pour chacune des valeurs Ω considérées.

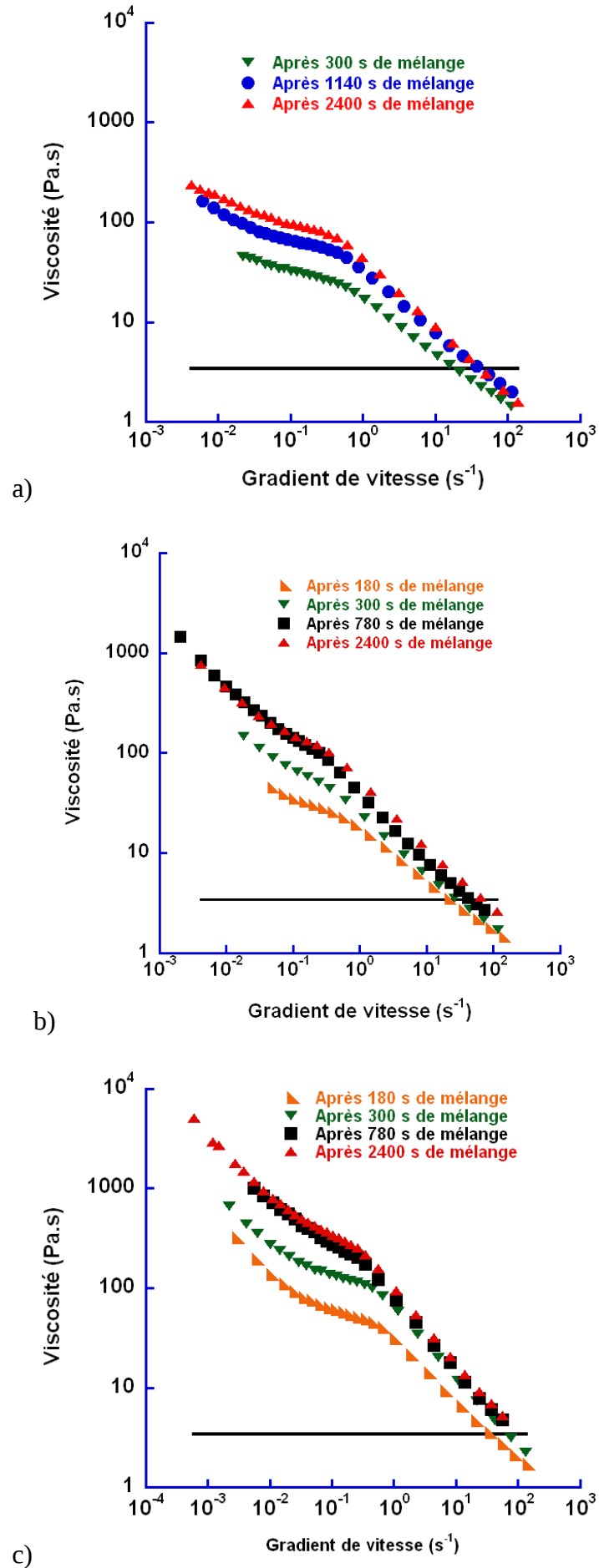


Figure 44 : Evolution de la viscosité de l'ETC₉₁ en fonction du gradient de vitesse pour différents temps de mélange. Mesures réalisées pour différentes vitesses de rotation a) $\Omega = 60$ rpm ; b) 90 rpm ; c) 120 rpm. La ligne horizontale représente la viscosité de l'huile avant l'émulsification.

Le coefficient de consistance m qui constitue l'un des paramètres d'ajustement de la loi de puissance correspond également à la viscosité de l'émulsion pour un gradient de vitesse égal à 1 s^{-1} . On constate alors Figure 45 a) que quelle que soit Ω , la viscosité augmente en deux temps. Tout d'abord, jusqu'au temps $500 < t < 1000$ secondes, cette croissance rapide est due comme expliqué au paragraphe 1.3.2 à une diminution importante du diamètre moyen et, au passage d'une ETC polydisperse à une ETC monodisperse (Figure 43 ; paragraphe 1.3.2). Puis, la diminution plus lente du diamètre moyen s'accompagne d'une plus faible augmentation de la viscosité de l'ETC₉₁. Enfin, à partir d'un temps supérieur à environ 2000 secondes, la viscosité n'évolue plus de manière significative comme cela a été montré précédemment pour la TDG. Notons enfin que l'évolution de ce coefficient de consistance peut également être modélisée par une loi de puissance (Figure 45 a), lignes continues).

L'indice de comportement traduisant le caractère rhéofluidifiant de l'ETC₉₁ a été reporté Figure 45 b), en fonction du temps de mélange aux différentes valeurs de Ω . La cinétique de son évolution est également comparable à celles de la TDG. On observe tout d'abord une diminution rapide de sa valeur (attestant d'une augmentation du caractère rhéofluidifiant de l'ETC) suivie par une diminution plus lente conduisant à une stabilisation. L'évolution de cet indice de comportement en fonction du temps de mélange peut être modélisée en utilisant une équation du type :

$$n = \frac{\alpha}{1 - \beta \exp(-c(t - g))} \quad (39)$$

Avec α , β , c et g les paramètres d'ajustement dont les valeurs sont reportées pour chacune des vitesses de rotation dans le Tableau 7.

Tableau 7 : Valeurs des paramètres d'ajustement de l'équation de modélisation de l'évolution de l'indice de comportement en fonction du temps de mélange pour chacune des vitesses de rotation.

Vitesse de rotation Ω [rpm]	α	β	c	g
60	0.46	0.29	0.00058	161
90	0.40	0.34	0.00163	15
120	0.65	0.25	0.005	70

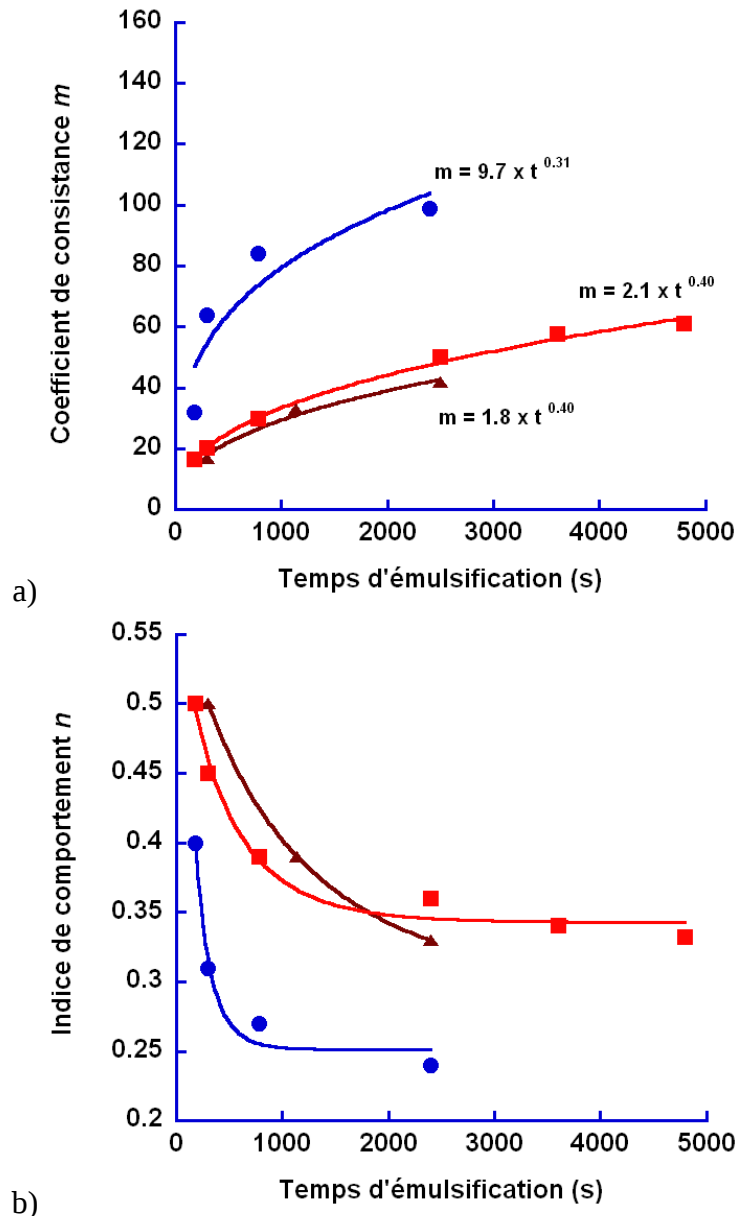


Figure 45 : Evolution a) du coefficient de consistance m et b) de l'indice de comportement n de la loi de puissance modélisant l'évolution de la viscosité des ETC₉₁ après le pseudo-plateau en fonction du temps de mélange pour les différentes vitesses de rotation étudiées $\Omega = 60$ rpm (triangles) ; 90 rpm (carrés) ; 120 rpm (ronds).

Connaissant à présent les valeurs des coefficients de consistance (m) et des indices de comportement (n) aux différents temps de l'émulsification et, aux différentes vitesses de rotation du gros barreau Ω , il est alors possible d'évaluer le nombre de Reynolds moyen Re_m (cf. équation (33) paragraphe 2.2.2.2.2). Les valeurs de Re_m sont alors comprises entre 3 et 10 quelque soit le temps de mélange et Ω . Nous pouvons ainsi conclure et confirmer que tout au long de l'émulsification, le régime de mélange régnant dans le MDB-Cuv est laminaire. Les ruptures des gouttes sont alors dues aux forces visqueuses (cf. paragraphe 1.4.1.2).

Remarque : si l'on revient sur la Figure 44, on remarque alors que sur une gamme de cisaillement importante ($< \sim 40 \text{ s}^{-1}$), la viscosité de l'ETC formulée est supérieure à celle de l'huile. Ainsi, dans le cadre du transport des huiles lourdes, il sera nécessaire comme le

montre la Figure 46, de procéder à une légère dilution de l'ETC₉₁ obtenue ($60 < \Phi < 70$) afin d'abaisser cette viscosité.

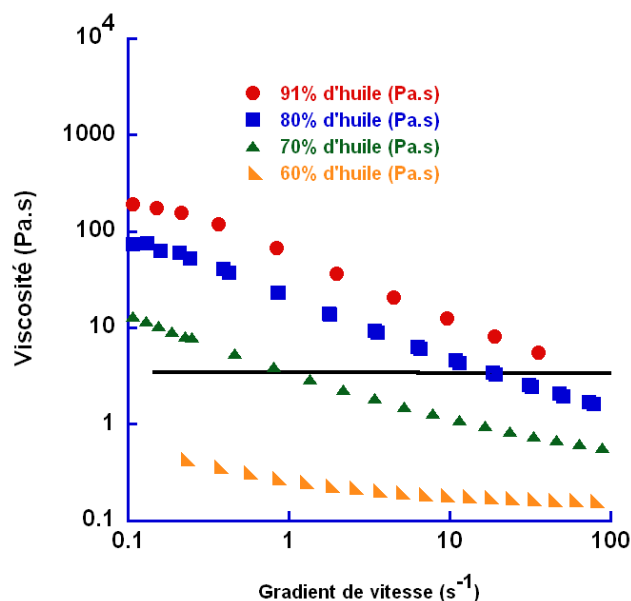


Figure 46 : Evolution de la viscosité en fonction du gradient de vitesse et de la fraction volumique Φ en huile de ricin (obtenue après dilution de l'ETC mère). L'émulsion mère a été obtenue après 2400 secondes (40 minutes) de mélange à 90 rpm. La ligne noire représente la viscosité de l'huile de ricin non émulsionnée.

2.4.2.2. Détermination des lignes de courant

Afin de se représenter l'écoulement et de visualiser les lignes de courant au sein du MDB-Cuv lors de l'émulsification, une simulation numérique a été effectuée sur une section horizontale du mélangeur. Cette simulation repose sur la résolution des équations de conservation de la masse et de la quantité de mouvement régissant l'écoulement. La résolution de ce problème a été réalisé par l'utilisation d'une méthode de type volumes finis pour un maillage non structuré, contenant 33000 cellules, en considérant les ETC comme monophasiques. Le couplage entre pressions et vitesses est assuré au moyen de l'algorithme SIMPLE. Les détails complémentaires concernant les algorithmes, le code et les procédures utilisées pour cette simulation sont disponibles dans les publications de El Omari et Le Guer [137-138].

En première approximation, nous avons supposé que lors de l'émulsification, le comportement visqueux de l'ETC₉₁ est « purement » rhéofluidifiant (i.e. après le pseudo plateau). La viscosité du fluide a donc été définie en utilisant une loi de puissance. Comme le montre la Figure 44 (paragraphe 2.4.2.1), hormis dans les premiers temps d'émulsification, la viscosité des ETC₉₁ dans cette zone n'évolue pas de façon significative au cours du temps, pour une vitesse de rotation donnée. Ainsi, le coefficient de consistance et l'indice de

comportement des lois de puissance (équation (15) paragraphe 1.3.3) ont été choisis comme reporté Figure 47 pour correspondre à ceux des ETC obtenues en fin d'émulsification.

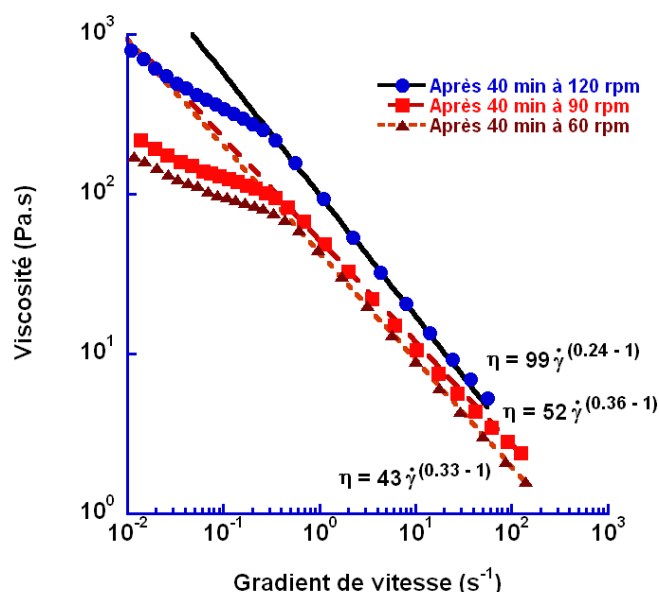


Figure 47 : Evolution de la viscosité des ETC₉₁ obtenues après 2400 secondes d'émulsification pour des vitesses de rotation du gros barreau de 60 rpm (triangles) ; 90 rpm (carrés) ; 120 rpm (triangles). Les droites correspondent au modèle de la loi de puissance (équation (15)) utilisé pour chacune d'elles lors de la simulation numérique.

La Figure 48 a) résultant de la simulation numérique, représentent le tracé des lignes de courant « matérialisant » l'écoulement de l'ETC₉₁ au sein du MDB-Cuv. Quelle que soit la vitesse de rotation, on aperçoit alors deux domaines de recirculation situés de part et d'autre du petit barreau. Ceci est dû au fait que la vitesse du fluide est plus importante dans les zones situées à proximité du gros barreau. La Figure 48 b) montre que dans ces zones le gradient de vitesse correspondant est maximal. La viscosité de l'ETC y est donc la plus faible facilitant son mouvement ce qui crée à proximité des domaines de recirculation. Toutefois, ces domaines de recirculation ne sont pas des régions de non mélange.

En effet les prélèvements d'échantillons ont également été réalisés à proximité du centre du plus grand de ces domaines de recirculation (Figure 48 a)). Et, les évolutions des diamètres moyens et des distributions de la TDG au cours de l'émulsification prouvent que les fluides ne stagnent pas dans ces domaines de recirculation. De plus, en cas de stagnation dans ces domaines, les distributions de la TDG auraient certainement été de type bimodal. Ainsi on constate sur la Figure 48 a), qu'entre le centre de chacun de ces domaines de recirculation et le gros barreau, les lignes de courant se resserrent, permettant à l'ETC de « sortir » de ces domaines et « d'entrer » dans les zones de gradient de vitesse plus important ; permettant ainsi l'homogénéité du mélange et donc des caractéristiques de l'ETC, au cours de

l'émulsification. En outre, le caractère tridimensionnel de l'écoulement réel dans la cuve, lié à l'existence d'une surface libre non plane contribue aussi à l'amélioration du mélange.

On constate néanmoins que quelle que soit la valeur de Ω , il subsiste une zone de non mélange qui correspond à l'existence en paroi, d'un point fixe pour l'écoulement. Cette zone matérialisée Figure 48 a) par un rond pointé par une flèche est également visible lors des expérimentations et se dessine par une fine langue d'huile qui stagne sans se mélanger (s'émulsionner). Toutefois cette quantité d'huile reste relativement faible (< 5 mL). Pour la supprimer si besoin, il serait envisageable de moduler en cours d'émulsification, pendant quelques secondes, la vitesse de rotation du barreau, cela permettrait de créer du mélange par advection chaotique.

Remarque : la simulation numérique a permis de déterminer les valeurs des gradients de vitesse les plus faibles rencontrées dans le MDB-Cuv lors de l'émulsification (en excluant la zone de non mélange). Ces valeurs sont localisées, quelle que soit la vitesse de rotation du gros barreau considéré, dans la principale zone de recirculation (Figure 48 a)). Les valeurs de ces gradients de vitesses minimums sont de 0.01 s^{-1} ; 0.11 s^{-1} et 0.18 s^{-1} pour $\Omega = 60 \text{ rpm}$; 90 rpm et 120 rpm respectivement. Or, comme nous l'avons précisé, la modélisation a été réalisée en attribuant aux viscosités des ETC des lois de puissance s'ajustant aux comportements après le pseudo plateau. Ainsi, pour $\Omega = 60 \text{ rpm}$, comme le montre la Figure 47, la viscosité de l'ETC a été surévaluée dans ce domaine de recirculation.

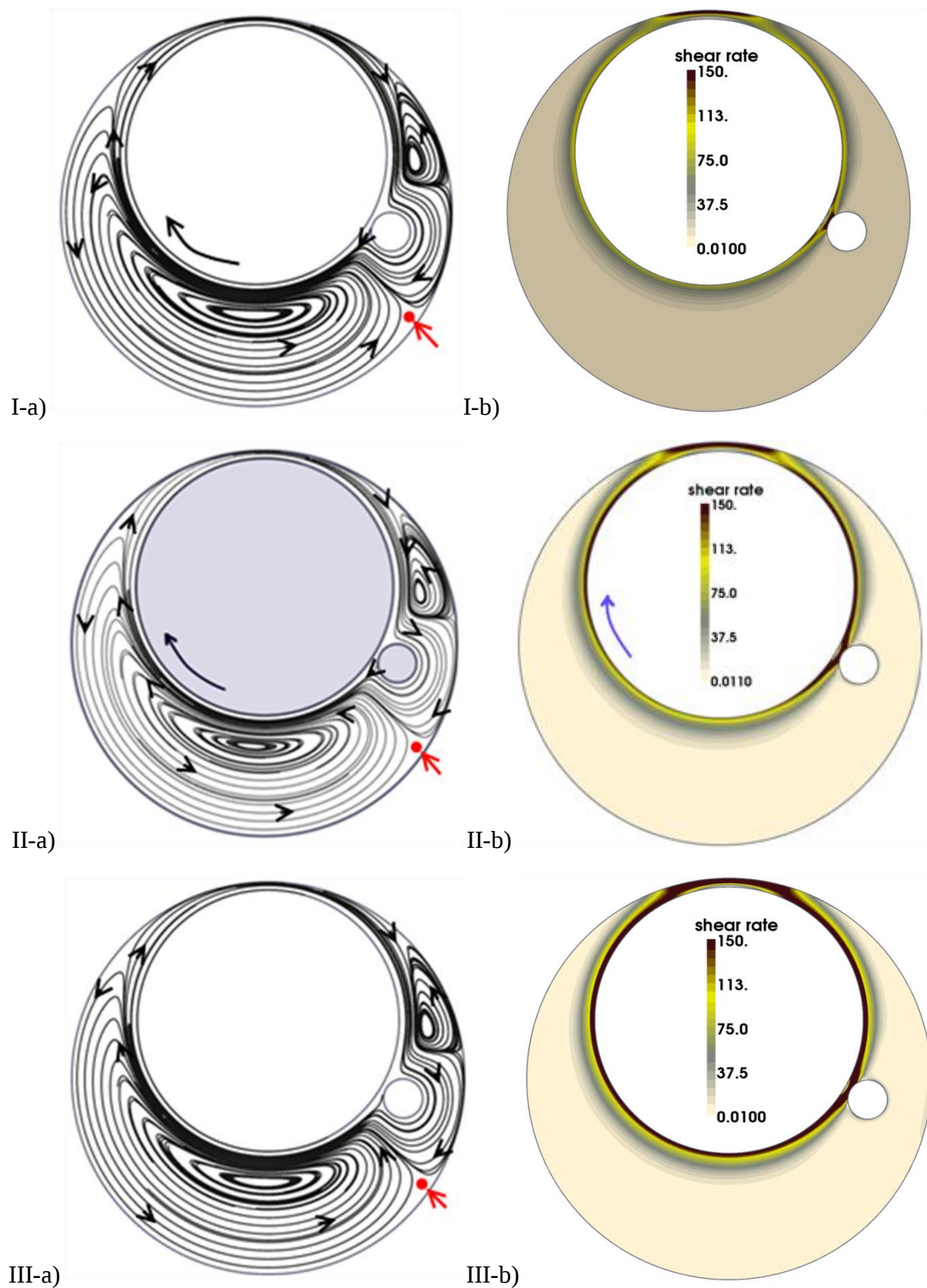


Figure 48 : Figures issues de la modélisation numérique de l'écoulement de l'émulsion obtenue après 40 minutes de mélange dans le MDB-Cuv pour une vitesse de rotation de I- 60 rpm ; II- 90 rpm ; III- 120 rpm. a) Représentation des lignes de courant. b) Distribution des gradients de vitesse. Pour chaque vitesse de rotation, un maximum a été localement obtenu au niveau de l'écart petit barreau / gros barreau (ε'). La valeur maximale de l'échelle a toutefois été fixée à 150 s^{-1} pour plus de clarté, la majorité des gradients de vitesses étant inférieure à cette valeur.

2.4.2.3. Evolution des modules visqueux et élastiques

En plus de l'analyse du comportement visqueux des ETC₉₁ présentée au paragraphe 2.4.2.1, une étude dynamique a également été réalisée sur ces ETC afin de caractériser l'influence du temps d'émulsification et de la vitesse de rotation du gros barreau Ω sur le comportement viscoélastique des ETC produites dans le MDB-Cuv.

On constate alors Figure 49 que les évolutions des modules visqueux (G'') et élastique (G'), en fonction de la fréquence, correspondent à celles décrites paragraphe 1.2.2.1 et classiquement observées pour les ETC₉₁. On remarque également qu'au cours de l'émulsification l'augmentation du module élastique s'effectue en deux temps quelle que soit la valeur de Ω considérée. Afin de mieux apprécier cette cinétique comparable à celle observée pour la viscosité, les évolutions de la valeur du plateau du module élastique (G_0') ont été reportées Figure 50 a), en fonction du temps de mélange pour chaque valeur de Ω . On observe alors dans les premiers temps de l'émulsification une augmentation rapide de l'élasticité de l'ETC. Puis, cette augmentation de G_0' devient relativement lente, jusqu'à tendre vers une valeur finale. Cette cinétique est également à mettre en relation avec l'évolution de la taille des gouttes, comme cela a été expliqué au paragraphe 1.3.2.

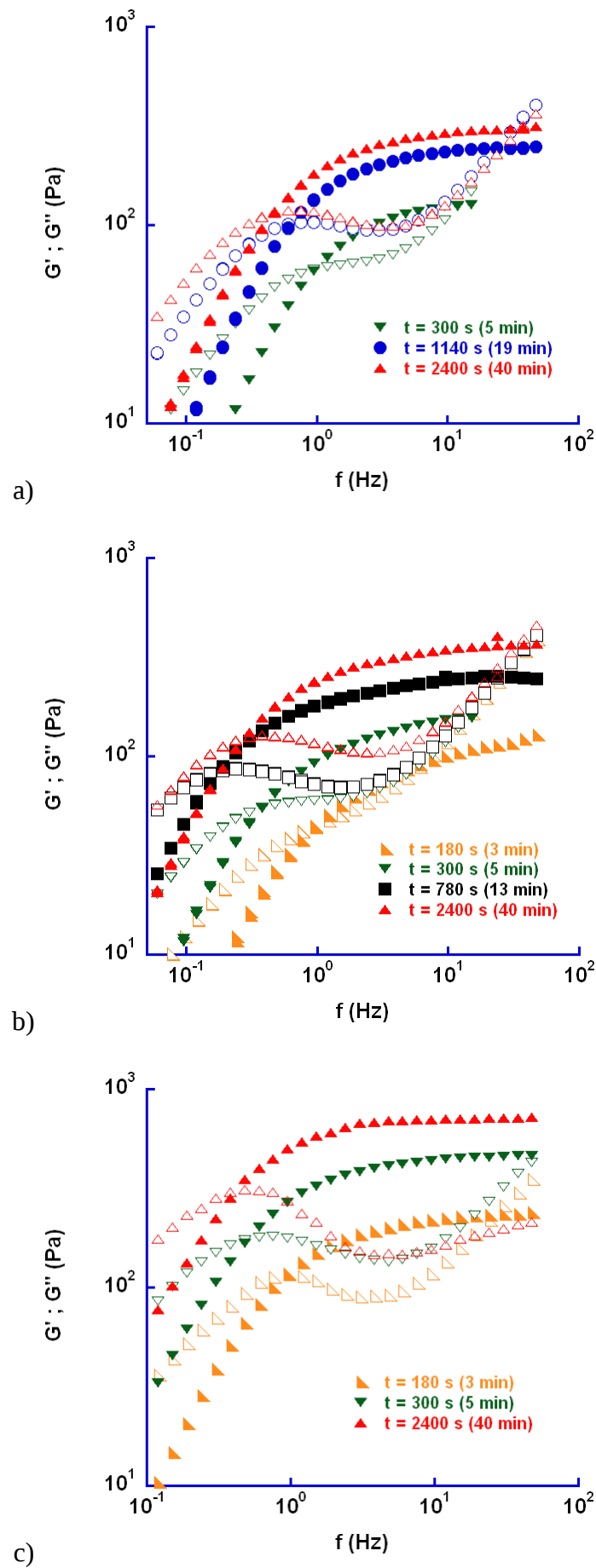


Figure 49 : Evolution des modules visqueux G'' (symboles vides) et élastique G' (symboles pleins) en fonction de la fréquence pour les ETC formulées dans le MDB-Cuv pour différents temps de mélange. Mesures réalisées dans le domaine linéaire avec une contrainte de 5 Pa pour différentes vitesses de rotation a) $\Omega = 60$ rpm; b) 90 rpm; c) 120 rpm.

Comme discuté au paragraphe 1.3.3.1, l'évolution G_0' en fonction de la fraction volumique de la phase dispersée (Φ) et du diamètre de Sauter (d_{32}) peut être modélisée en utilisant le modèle de Princen. Dans cette relation rappelée à l'équation (40), apparaissent également la tension de surface (σ) et de la fraction volumique d'empilement maximum (Φ_m).

$$G_0' = P \frac{2\sigma}{d_{32}} \Phi^{\frac{1}{3}} (\Phi - \Phi_m) \quad (40)$$

Lors de l'étude présentée ici, Φ est constante et égale à 0.91. La valeur de la tension de surface mesurée entre les phases huileuses et aqueuse est de 7 mN.m⁻¹.

Les marqueurs de la Figure 50 b) rendent comptes de l'évolution de G_0' en fonction du d_{32} mesurés aux différents temps d'émulsification, pour chaque valeur de Ω . La droite en pointillée est obtenue d'après l'équation (40) en attribuant à P et à Φ_m , les valeurs déterminées par Princen et Kiss [86], à savoir 1.769 et de 0.712 respectivement. Il apparaît alors que ces valeurs de P et de Φ_m sous estiment les valeurs de G_0' mesurés.

Ainsi, afin de caractériser au mieux les ETC produites dans le MDB-Cuv, les droites continues de la Figure 50 b) ont été tracées en utilisant cette fois P et Φ_m comme paramètre d'ajustement [70]. En réalisant cela, nous avons pu déterminer que la valeur de Φ_m des ETC réalisées dans le MDB-Cuv est comprise entre 0.67 (pour la droite continue supérieure de la Figure 50 b)) et 0.71 (pour la droite continue inférieure). La valeur de Φ_m dépend comme expliqué au paragraphe 1.1.3, de la polydispersité du système et de son organisation. Lors de l'émulsification dans le MDB-Cuv, nous pouvons admettre que l'empilement des gouttes dispersées n'est pas ordonné [28]. Dans ces conditions, la valeur de Φ_m serait de 0.64 pour une émulsion parfaitement monodisperse¹⁷ et de ~ 0.71 pour une émulsion polydisperse [54]. La Figure 43 présentée précédemment donnait les valeurs du facteur d'uniformité U (défini équation (29)) des ETC obtenues lors de l'émulsification dans le MDB-Cuv. D'après ces valeurs de U , les ETC obtenues sont soit polydisperses soit relativement monodisperses. Les valeurs de Φ_m obtenues comprises entre 0.67 et 0.71 (Figure 50 b)) paraissent donc cohérentes.

¹⁷ Une émulsion parfaitement monodisperse serait constituée de gouttes ayant toutes un diamètre strictement identique. Le facteur d'uniformité correspondant (équation (29)) aurait donc une valeur nulle.

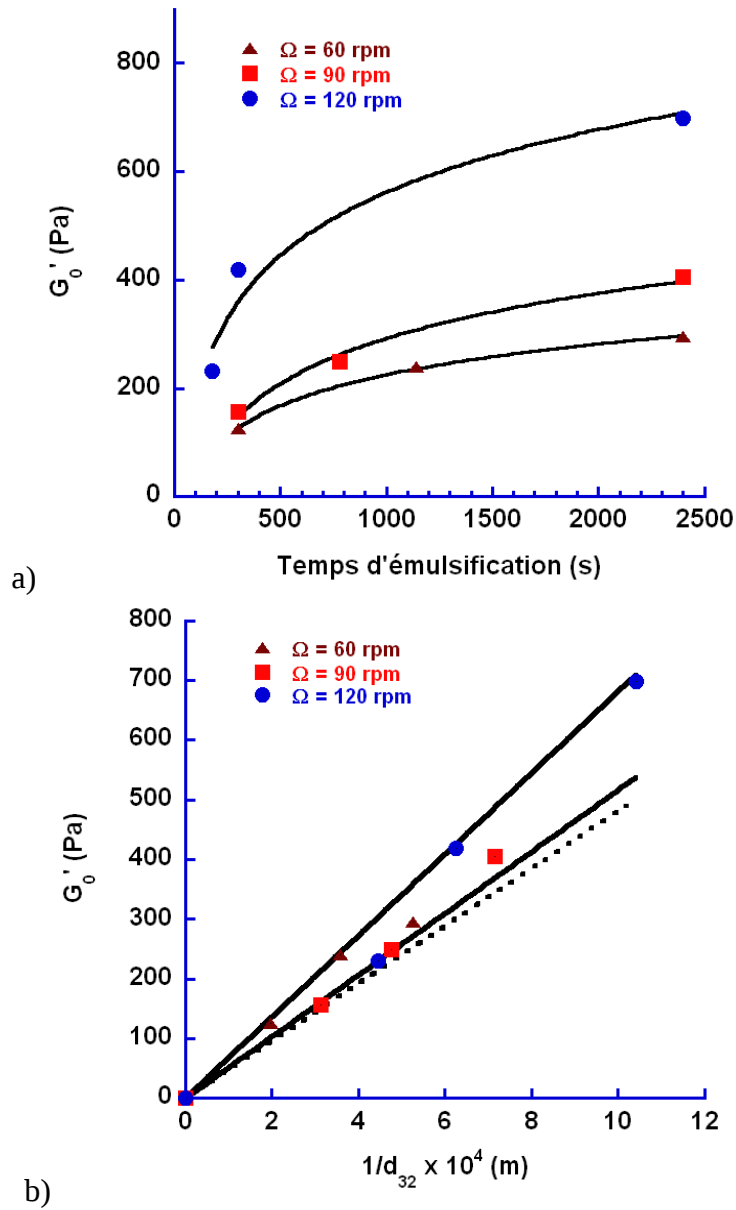


Figure 50 : Evolution de la valeur du plateau du module élastique G'_0 en fonction a) du temps d'émulsification ; b) de l'inverse du diamètre de Sauter, pour les différentes vitesses de rotation du gros barreau Ω considérées. La droite en pointillée de la Figure b) est obtenue d'après l'équation (40) de Princen avec $P = 1.769$ et $\Phi_m = 0.712$. Les droites continues ont été obtenues en utilisant P et Φ_m comme paramètre d'ajustement. $P = 2.09$ et $\Phi_m = 0.67$ pour la droite continue supérieure. $P = 1.90$ et $\Phi_m = 0.71$ pour la droite inférieure.

Afin de confirmer cette valeur de Φ_m comprise entre 0.67 et 0.71, l'ETC obtenue après 2400 secondes (40 minutes) d'émulsification, à une vitesse de rotation de 90 rpm a été diluée dans une solution aqueuse ayant une concentration de 15.9% massique de Triton X-405. Ainsi, deux émulsions contenant fraction volumique d'huile Φ de 80% et 70% et des d_{32} identiques ont été obtenues. La Figure 51 a) représente alors les évolutions des modules visqueux (G'') et élastique (G') en fonction de la fréquence. On constate alors que pour les fractions Φ égales à 91% et à 80%, le comportement des modules correspond à celui décrit au paragraphe 1.3.1.2. Par contre, pour $\Phi = 70\%$ ce comportement diffère légèrement. En effet, le module élastique G' ne sera jamais supérieur au module visqueux G'' . Or comme expliqué paragraphe 1.3.1, l'élasticité d'une ETC est essentiellement due à la compression et à la

déformation des gouttes. De ce fait, au vu du comportement observé pour l'ETC contenant 70% de phase dispersée, nous pouvons supposer qu'à cette concentration, les gouttes ne sont que partiellement déformées. La valeur de Φ_m semble donc bien être comprise entre 67% et 71% pour le système considéré dans ces travaux.

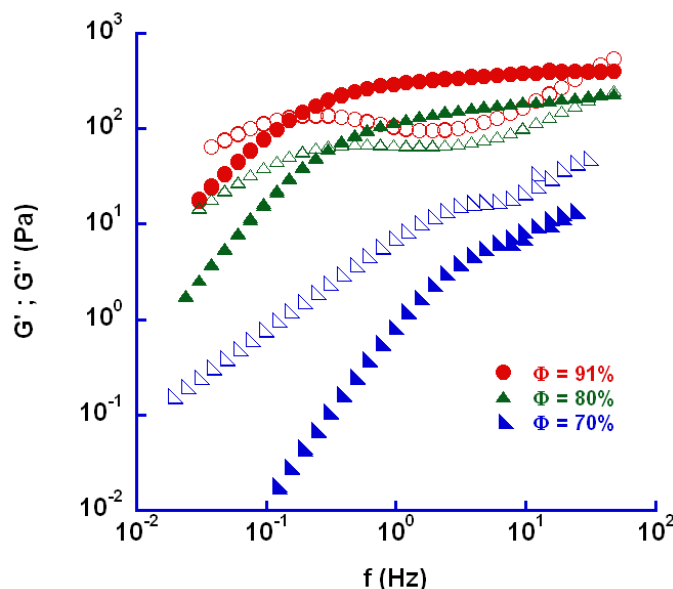


Figure 51 : Evolution de G'' (symboles vides) et G' (symboles pleins) en fonction de la fréquence et de la fraction volumique de la phase dispersée Φ ($\Phi = 0.91$ - ronds ; $\Phi = 0.8$ - triangles ; $\Phi = 0.7$ - triangles rectangles). L'ETC₉₁ initiale a été réalisée dans le MDB-Cuv après 2400 secondes (40 minutes) d'émulsification.

2.4.2.4. Evolution du nombre Capillaire

Au paragraphe 2.4.2.1, il a été démontré que tout au cours de l'émulsification, le régime de mélange régnant dans le MDB-Cuv lors de l'émulsification est laminaire. La rupture des gouttes dépend alors des valeurs du nombre capillaire Ca_m et du rapport des viscosités p_m définis équations (41) (cf. paragraphe 1.4.1.2).

$$Ca_m = \frac{\eta_m \dot{\gamma} R}{\sigma} \quad \text{et} \quad p_m = \frac{\eta_d}{\eta_m} \quad (41)$$

Afin de définir au mieux le mode de rupture des gouttes lors de la réalisation d'une ETC dans le MDB-Cuv, Ca_m et p_m ont été déterminés et reportés Figure 52 sur les courbes de Grace [104]. Ces valeurs de Ca_m et de p_m ont été calculés à différents temps d'émulsification pour les vitesses de rotations du gros barreau $\Omega = 60$ rpm ; 90 rpm et 120 rpm. Pour ce faire, le rayon R [m] de l'équation (41) a été à chaque instant identifié au rayon moyen des gouttes de l'ETC₉₁ ($R = d_m/2$). La viscosité η_m de la phase entourant la goutte est prise comme étant celle de l'émulsion, dont la valeur est déterminée à partir des courbes Figure 44 pour le gradient de vitesse moyen régnant dans le mélangeur. Les valeurs de ce gradient de vitesse moyen sont calculées d'après l'équation (36) et sont respectivement 54 ; 81 et 107 s⁻¹ pour

$\Omega = 60 ; 90$ et 120 rpm. La valeur de la tension de surface σ entre l'huile de ricin et la solution aqueuse contenant 15.9% massique de Triton X-405 est de $7.10^{-3} \text{ N.m}^{-1}$. La phase dispersée est l'huile de ricin du lot 1 décrite au paragraphe 2.1.2.1. Sa viscosité η_d est de 3.4 Pa.s .

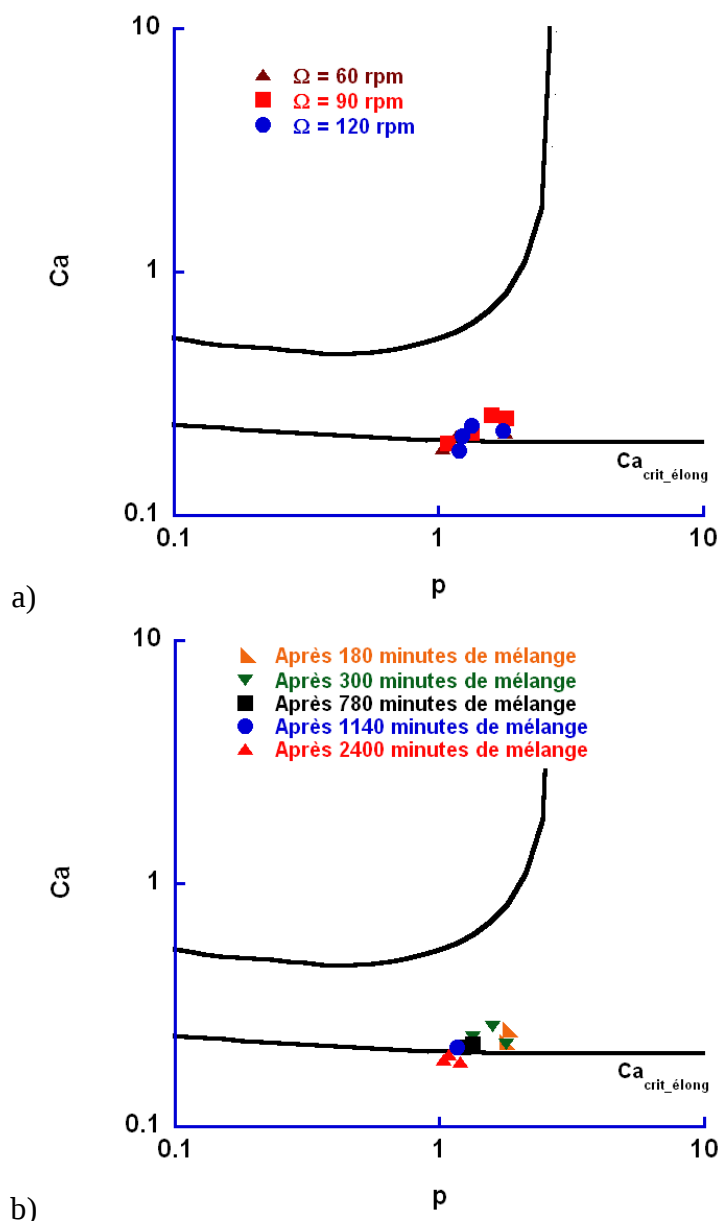


Figure 52 : Nombre capillaire Ca_m en fonction du rapport de viscosité p_m obtenue lors de l'émulsification dans le MDB-Cuv. Influence a) des différentes vitesses de rotation et b) du temps d'émulsification. Les courbes continues sont les courbes de Grace [105] représentant le nombre capillaire critique obtenu en écoulement laminaire pour un cisaillement simple (courbe supérieure) et élongationnel (courbe inférieure) (cf. paragraphe 1.4.1).

La Figure 52 a) montre alors que quelle que soit la valeur de Ω , les valeurs de Ca_m obtenues lors de la réalisation des ETC dans le MDB-Cuv sont inférieures à celles du nombre capillaire critique correspondant à un cisaillement simple et, elles semblent s'aligner sur celle du nombre capillaire critique correspondant aux ruptures de type élongationnel ($Ca_{c_élong}$). Ceci semble cohérent car ce type de déformation permet d'étirer et de rompre des gouttes ayant des viscosités élevées contrairement à un cisaillement simple pour lequel ces gouttes auraient

tendance à tourner sur elle-même sans déformation [177]. Ainsi, dans les premiers temps du mélange, la distribution de la TDG est relativement étalée comme le montre la Figure 42 a). Le nombre de gouttes ayant un diamètre supérieur à celui correspondant au Ca_{c_elong} (proche du diamètre moyen) est alors important. Ces gouttes de gros diamètres sont donc étirées et rompues. Une goutte donnant ainsi naissance à plusieurs autres plus petites, le diamètre moyen de l'ETC diminue rapidement (Figure 43 b)). La viscosité de l'émulsion η_m augmente alors également rapidement (Figure 44) faisant ainsi diminuer le rapport p_m et augmenter la valeur du nombre capillaire (*i.e.* diminuer la valeur du rayon maximal à partir duquel les gouttes ne seront plus stables – cf. paragraphe 1.4.1). Puis, les gouttes de plus gros diamètres étant rompues, le nombre de gouttelettes ayant un diamètre supérieur à celui correspondant au Ca_{c_elong} se réduit. Les ruptures sont alors moins nombreuses et d_m diminue donc de manière plus lente, jusqu'à sa valeur finale.

2.5. Influence du tensioactif et de la salinité

Quelques uns des résultats présentés dans les sections 2.4 et 2.6 ont fait l'objet d'une publication parue dans la revue AIChE [178]. Dans cette publication se trouvent également les résultats disponibles en Annexe I de cette thèse, relatifs à l'étude faite sur l'influence de la concentration et du type de surfactant ainsi que celle de la salinité sur l'ETC obtenue via le MDB-Cuv. Ces résultats relèvent plus du domaine de la formulation que de celui du procédé. Ils montrent cependant la robustesse du procédé et ouvrent des perspectives intéressantes dans l'élaboration d'ETC pour des applications en cosmétique par exemple (effet de la salinité) et dans la réalisation de matériaux poreux, dont quelques exemples seront donnés dans le paragraphe 2.7.2.

Ces résultats portent sur la réalisation d'émulsion très concentrées (ETC) d'huile de ricin du lot 1 dans l'eau au moyen du MDB-Cuv. La fraction volumique d'huile dispersée Φ est égale à 91%. Le protocole utilisé est décrit au paragraphe 2.1.1.2.2.

En résumé de cette étude, la taille des gouttes de l'ETC dépendra en plus des paramètres de mélange, et du type de surfactant utilisé. Plus celui-ci abaissera la tension de surface à l'interface eau/huile, plus la TDG sera faible. Enfin pour un même tensioactif, la TDG diminuera avec l'augmentation de la concentration en surfactant, jusqu'à une certaine valeur comprise entre 12 et 14% massique dans l'eau pour les ETC huile de ricin dans eau réalisées avec le Triton X-405. Au-delà de cette concentration, nous pouvons donc considérer

que l'interface eau huile est saturée en tensioactif, et que la valeur de la tension de surface reste constante et égale à 7 mN.m^{-1} tout au long de l'émulsification [87].

Concernant la salinité, une ETC a été réalisée avec une concentration en sel dans l'eau de 30 g.L^{-1} . Son comportement rhéologique est comparé à celui d'une ETC effectuée dans des conditions identiques, mais en l'absence de sel. L'absence de différences notables entre ces comportements permet de conclure indirectement que l'émulsification et la TDG sont relativement peu « perturbées » par la salinité dans les conditions de l'étude.

2.6. Etude énergétique

Lors de la réalisation des émulsions très concentrées (ETC) présentées paragraphe 2.4.1, la puissance fournie au fluide a pu être mesurée grâce au dispositif décrit au paragraphe 2.1.1.2. Cette mesure a été réalisée pour les différentes vitesses de rotation du gros barreau $\Omega = 60 ; 90$ et 120 rpm du mélangeur à deux barreaux en cuve (MDB-Cuv - Figure 29).

Nous pourrions alors effectuer dans cette section 2.6, un bilan énergétique du MDB-Cuv lors de la réalisation des ETC, afin de le comparer aux dispositifs plus classiques dont les performances sont résumées Tableau 1 (paragraphe 1.4.3).

2.6.1. Bilan énergétique du MDB-Cuv lors de la formation d'ETC.

2.6.1.1. Evolution de la puissance fournie lors de l'émulsification

La Figure 53 a) présente l'évolution de la puissance fournie aux fluides au cours de la réalisation dans le MDB-Cuv des ETC contenant une fraction volumique de phase dispersée Φ égale à 91%. On constate alors que cette puissance P [W] évolue de façon identique en fonction du temps d'émulsification quelle que soit la valeur de Ω . Dans les premiers temps de l'émulsification, P augmente d'une façon relativement rapide puis, dans un second temps cette évolution se fait plus lente jusqu'à tendre vers une valeur finale constante.

Ce type de comportement Figure 53 a) est conforme à celui observée par Sanchez *et al.* [179], lors de la réalisation d'ETC (75% massique) d'huile de tournesol dans l'eau. Ces ETC, ont été réalisées par Sanchez *et al.* au sein d'une cuve agitée soit par un mobile de type « ancre » (anchor impeller) soit de type « ruban hélicoïdal » (helical ribbon impeller) avec des vitesses de rotation comprises entre 100 et 300 rpm. La principale différence entre les évolutions des puissances observées par Sanchez *et al.* et celles présentées Figure 53 est

observée dans les premiers temps de l'émulsification. Dans le cas de Sanchez *et al.*, tous les constituants sont présents dans la cuve à l'instant $t = 0$. La puissance fournie augmente alors dès la mise en route de leurs agitateurs qu'il soit de type « ancre » ou « ruban hélicoïdal ». Notons toutefois, que pour les faibles vitesses de rotation de ces mobiles, les auteurs mentionnent le fait que l'augmentation de la puissance est atténuée sur une courte période durant laquelle cette puissance n'évolue quasiment plus avant d'augmenter à nouveau. Ils considèrent alors cette période comme un temps d'induction t_{ind} [s], sans apporter davantage d'information. Afin de modéliser cette évolution de la puissance P au cours du temps, Sanchez *et al.* utilisent l'équation (42). Cette équation prend en compte la puissance P_e [W] en fin d'émulsification, le temps d'induction et une constante cinétique k [s⁻¹].

$$P(t) = P_e - P_e \exp[-k(t - t_{ind})] \quad (42)$$

Dans notre cas Figure 53 b), on constate tout d'abord une diminution rapide de la puissance P puis, comme observé par Sanchez *et al.*, une courte période de stabilisation précédant l'augmentation de la puissance. Cette diminution quasi instantanée de la puissance lors de l'ajout de la solution aqueuse au temps $t = 0$ peut s'expliquer par une lubrification du barreau par cette phase aqueuse. Quant à la période de stabilisation, nous la nommerons période (temps) de macro-mélange t_m [s] durant laquelle l'huile est incorporée dans la phase aqueuse. Une fois ce macro-mélange achevé, la puissance augmente rapidement.

Cette augmentation rapide est due au fait que, dans les premiers temps d'émulsification, TDG diminue rapidement (cf. Figure 43 b)) entraînant une augmentation toute aussi importante de la viscosité de l'ETC (cf. Figure 44). L'augmentation de cette viscosité entraîne alors une augmentation de la puissance P à fournir par le gros barreau du MDB-Cuv afin de maintenir sa vitesse de rotation Ω constante. Puis, la TDG et les viscosités évoluent de manière plus douce et, il en est donc de même pour la puissance jusqu'à l'obtention d'une stabilisation en fin d'émulsification.

L'équation de Sanchez *et al.* a alors été adaptée afin de modéliser cette évolution de P fournie par le gros barreau du MDB-Cuv au cours de la réalisation d'une ETC, suivant le protocole décrit paragraphe 2.1.1.2.2. L'équation (43) a ainsi été obtenue afin de prendre en compte le fait qu'au départ de l'émulsification *i.e.* à la fin du macro-mélange, quand $t = t_m$ la valeur de la puissance $P = P_m$ n'est pas nulle (Figure 53 b)).

$$P(t) = P_e + (P_m - P_e) \exp[-k(t - t_m)] \quad (43)$$

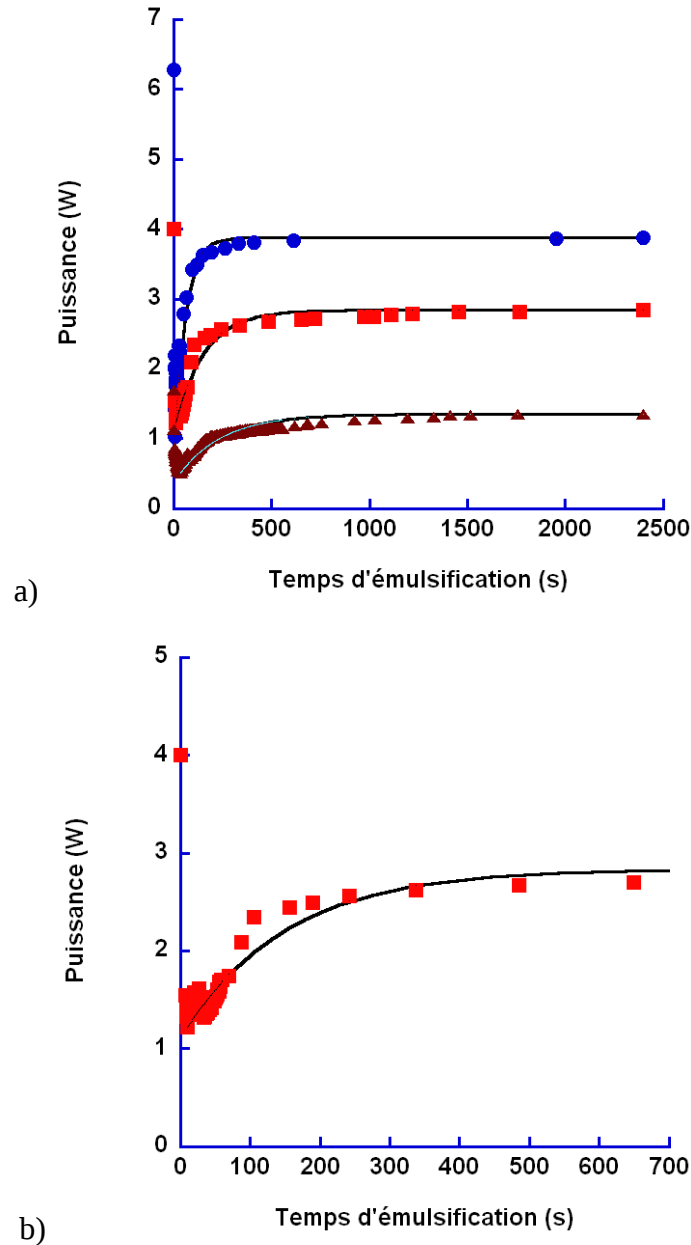


Figure 53 : a) Evolution de la puissance fournie aux fluides lors de la réalisation de l'ETC pour les différentes vitesses de rotation $\Omega = 60$ (triangles) ; 90 (carrés) et 120 (ronds) rpm. Les courbes continues ont été réalisées en utilisant l'équation de Sanchez *et al.* modifiée. b) Zoom sur les premiers temps de l'émulsification pour une vitesse de rotation du gros barreau de 90 rpm.

L'équation (43) a ainsi permis de modéliser Figure 53 l'évolution de P aux différentes valeurs de Ω considérées, en fonction du temps d'émulsification. Les valeurs des différents paramètres intervenant dans l'équation (43) sont reportés Tableau 8. Il apparaît alors que le temps t_m nécessaire au macro-mélange diminue de manière significative avec l'augmentation de la vitesse de rotation du gros barreau, passant ainsi de 35 s à 6 s pour $\Omega = 60$ rpm et 120 rpm respectivement. A l'inverse, les valeurs de la constante cinétique k et de la puissance finale fournie P_e augmentent avec Ω . Ces constatations sont conformes à celles effectuées par Sanchez *et al.*

Dans le Tableau 8 sont également reportées les valeurs de la puissance initiale P_0 [W] mesurée aux différentes valeurs de Ω lorsque l'huile seule est présente dans la cuve, avant l'ajout de la solution aqueuse. Nous pouvons ainsi constater que pour chacune des vitesses Ω P_e est inférieure à P_0 . A partir de l'équation (36) (paragraphe 2.2.2.2.2) les valeurs des gradients de vitesse moyens $\dot{\gamma}_{moy}$ des ETC dans le MDB-Cuv, peuvent être déterminées en fonction de la vitesse de rotations Ω . Ainsi pour $\Omega = 60$ rpm ; 90 rpm et 120 rpm, $\dot{\gamma}_{moy}$ vaut respectivement 54 s^{-1} ; 81 s^{-1} et 107 s^{-1} . Dans ces conditions la Figure 44 montre que durant l'émulsification, les viscosités des ETC correspondant à ces gradients de vitesse sont inférieures à celle de l'huile quelle que soit la valeur de Ω . Ceci permet d'expliquer le fait que la puissance P nécessaire afin de maintenir la vitesse Ω constante soit inférieure à P_0 tout au long de l'émulsification.

Tableau 8 : Valeurs de la puissance initiale (P_0 [W]), de la puissance à la fin du macro-mélange (P_m [W]), de la puissance en fin d'émulsification (P_e [W]), de la constante cinétique (k [s^{-1}]) et du temps de macro-mélange (t_m [s]) pour les différentes vitesses de rotation (Ω [rpm]) du gros barreau étudiées.

Ω [rpm]	P_0 [W]	P_m [W]	P_e [W]	k [s^{-1}]	t_m [s]
60	1.7	0.5	1.4	0.004	35
90	4	1.2	2.8	0.007	10
120	6	1.0	3.9	0.020	6

Nous avons souligné le fait que la TDG des ETC « contrôle » la viscosité qui influe sur la puissance et donc sur l'énergie fournie. A l'inverse (cf. paragraphe 2.4.2.4), la vitesse Ω (l'énergie fournie) modifie la valeur du gradient de vitesse moyen et donc les conditions de rupture (les valeurs de p_m et de Ca_m) et au final la TDG. Il existe ainsi un lien entre TDG, puissance et énergie fournie.

2.6.1.2. Relation énergie / TDG et comparaison aux autres mélangeurs

La densité volumique d'énergie cédée aux fluides (E_V) pour chaque vitesse de rotation Ω lors de l'émulsification dans le MDB-Cuv peut être évaluée à partir de l'équation (45) Cette équation est obtenue par intégration de l'équation (43) entre le temps de macro-mélange t_m et l'instant t divisée par le volume total des fluides dans le MDB-Cuv présent lors de la

réalisation de l'ETC. Les valeurs correspondant aux différents paramètres de ces équations pour les différentes vitesses Ω sont données Tableau 8. Le volume total V est de 444.10^{-6} m^3 .

$$V \cdot E_V(t) = \int_{t_m}^t P_e - (P_e - P_m) \exp[-k(t - t_m)] \cdot dt \quad (44)$$

$$E_V(t) = \frac{P_e(t - t_m) - \frac{P_m - P_e}{k} (\exp[-k(t - t_m)] - 1)}{V} \quad (45)$$

Les diamètres de Sauter d_{32} ont été déterminées à différents temps d'émulsification, pour chacune des valeurs de Ω . Sur la Figure 54 ces évolutions ont été représentées en fonction de la densité d'énergie E_V fournie pour des temps d'émulsification compris entre t_m et $t_{5\%}$. Il est inutile de reporter les données supérieures à ce temps $t = t_{5\%}$ car, au-delà de cet instant, les diamètres et les propriétés de l'émulsion n'évoluent plus de façon significative (cf. paragraphe 2.4.1). L'émulsification est alors considérée comme achevée.

Pour chacune des vitesses de rotation étudiées, le diamètre d_{32} diminue avec l'augmentation de E_V . Ces évolutions peuvent être modélisées par l'équation (46) [127] comme le montrent les courbes de la Figure 54. On s'aperçoit alors en comparant Figure 54 les valeurs du paramètre b de l'équation (46) que l'évolution de $d_{32}(E_V)$ est identique pour $\Omega = 60 \text{ rpm}$ et 90 rpm ; par contre pour $\Omega = 120$ la valeur de b est plus faible, la diminution de d_{32} est donc plus lente lorsque l'énergie fournie augmente.

$$d_{32} = c \cdot |E_V|^{-b} \quad (46)$$

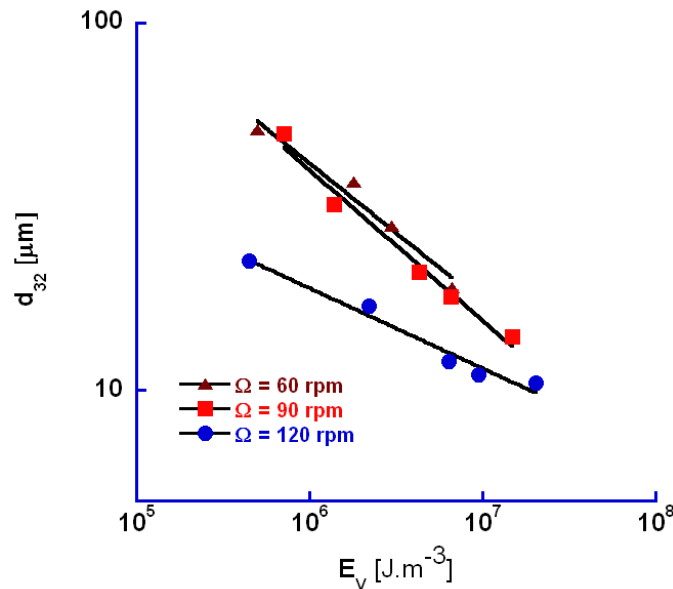


Figure 54 : Evolution du diamètre de Sauter en fonction de la densité volumique d'énergie fournie aux fluides lors de l'émulsification dans le MDB-Cuv pour les différentes vitesses de rotation $\Omega = 60$ (triangles) ; 90 (carrés) et 120 (ronds). L'évolution de d_{32} en fonction de E_V a été modélisée en utilisant l'équation $d_{32} = c \cdot |E_V|^{-b}$ pour chaque vitesse de rotation. Les valeurs des couples $(c ; b)$ sont respectivement $(9773 ; 0.4)$; $(14527 ; 0.4)$ et $(392 ; 0.23)$.

2.6.1.3. Comparaison du MDB-Cuv aux autres mélangeurs

Il est à présent possible d'après le Tableau 9 construit à partir des références [100, 123, 127, 129, 135-136] et des résultats du chapitre 2 obtenus jusqu'ici, de comparer le MDB-Cuv aux différents systèmes de mise en émulsion décrits au paragraphe 1.4.3.

Tableau 9 : Tableau comparatif des différents systèmes de mise en émulsion. Ajout des caractéristiques du MDB-Cuv

Systèmes de mélange	Fonctionnement	Mécanisme de rupture	d_m [μm]	P_V [W.m^{-3}]	E_V [J.m^{-3}]
Mélangeurs avec agitateur	Cuve	Inertiel	10 - 300	0.1 - 100	$10^3 - 10^7$
Rotor-Stator	Cuve / Continu	Inertiel Visqueux	0.5 - 5	$10^4 - 10^8$	$10^5 - 10^8$
Mélangeurs statique	Continu	Inertiel Visqueux	5 - 100	$10 - 10^6$	$10^4 - 10^7$
Homogénéisateurs haute pression	Continu	Inertiel Visqueux	< 1	$10^6 - 10^{11}$	$10^6 - 10^8$
Membrane	Cuve / Continu	Visqueux	0.1 - 20	$100 - 10^5$	$10^3 - 10^6$
MDB-Cuv	Cuve	Visqueux	8 - 30	$10^3 - 10^4$	$10^5 - 10^7$

Comme nous l'avons déjà précisé dans le paragraphe 1.4.3, ce tableau doit être analysé avec précaution. Toutefois, on constate que le MDB-Cuv permet d'obtenir des émulsions dont la TDG est relativement petite et équivalente à celles pouvant être obtenues au moyen de la plupart des émulsionneurs classiques. C'est lors de la comparaison des performances énergétiques que les précautions sont à prendre. En effet, les grandeurs énergétiques présentées pour le MDB-Cuv ont été obtenues lors de la réalisation d'ETC, ce qui n'est pas le cas pour les autres systèmes. Et, comme nous l'avons vu, l'obtention de ces ETC n'est pas toujours possible de façon directe (en une seule étape) avec les mélangeurs classiques et, les performances énergétiques devraient être comparées lors de la réalisation d'émulsion ayant la même composition.

Ainsi, si l'on ramène la fraction volumique en huile de l'ETC₉₁, formulée dans le MDB-Cuv, à une fraction volumique plus classique, de l'ordre de 30% par exemple, par

dilution de l'ETC₉₁ en ajoutant de l'eau en fin d'émulsification, les densités de puissance et d'énergie obtenues sont alors : $100 < P_V [\text{W.m}^{-3}] < 10^3$ et $10^4 < E_V [\text{J.m}^{-3}] < 10^6$ faisant du MDB-Cuv l'un des moins énergivore au même titre que les systèmes d'émulsion par membrane.

2.6.2. Validation du concept de Metzner-Otto appliqué à l'émulsification dans le MDB-Cuv

Afin de valider le concept de Metzner-Otto appliqué au MDB-Cuv détaillé paragraphe 2.2.2.2.2, les grandeurs adimensionnelles N_p et Re ont été déterminée à partir des données obtenues précédemment lors de la réalisation des ETC dans le MDB-Cuv, pour les différentes vitesses de rotation Ω et pour différents temps de mélange.

Comme nous l'avions précisé au paragraphe 2.2.2.2.2 l'utilisation du concept de Metzner-Otto présente des limites, en particulier lorsque les fluides considérés sont des fluides fortement rhéofluidifiant et/ou viscoélastique. Dans la pratique, ce concept est notamment utilisé afin d'estimer la puissance fournie ou à fournir au cours du mélange (de l'émulsification) [117]. Une déviation du concept peut alors se traduire par une mauvaise estimation de cette puissance P [163].

Nous allons estimer cette puissance P fournie lors de la réalisation des ETC dans le MDB-Cuv aux différentes vitesses Ω [rpm]. Pour ce faire, à partir de la courbe Figure 37, la relation (47) a été établie au paragraphe 2.2.2.2.1. Cette relation fait intervenir le diamètre du gros barreau $D = 0.1$ m et sa fréquence de rotation $N = 2\pi\Omega/60$ [rad.s⁻¹].

$$N_p Re = 460 \text{ avec } N_p = \frac{P}{\rho N^3 D^5} \quad (47)$$

On prend alors pour Re la valeur du nombre de Reynolds moyen Re_m calculé d'après l'équation (48). Les coefficients de consistance m et les indices de comportement n des ETC réalisées dans le MDB-Cuv ont été déterminés au paragraphe 2.4.2.1, pour différentes valeurs de Ω et différents temps d'émulsification. La valeur de la constante de Metzner-Otto K_{MO} associée au MDB-Cuv déterminée au paragraphe 2.2.2.2.2, par l'application du concept du même nom est de 54.

$$Re_m = \frac{\rho N^{2-n} D^2}{m K_{MO}^{n-1}} \quad (48)$$

La puissance fournie lors de la réalisation d'ETC dans le MDB-Cuv peut alors être estimée d'après l'équation (49) aux différents temps d'émulsification.

$$P = 460mK_{MO}^{n-1}N^{1+n}D^3 \quad (49)$$

Cette puissance estimée par l'équation (49) est alors comparée à la puissance réellement cédée mesurée de façon expérimentale, comme décrit au paragraphe 2.1.1.2.2 au cours des différentes émulsifications. Les écarts relatifs obtenus entre ces deux valeurs sont compris entre 3 et 20%. L'écart relatif moyen est quant à lui de 15%. Ce résultat peut être jugé acceptable, et valider alors ce concept ainsi toutes les grandeurs qui en découlent, dont la principale est le gradient de vitesse moyen.

2.7. Diagramme de faisabilité

Dans les précédentes sections de ce chapitre, afin de déterminer et de comprendre les principales caractéristiques relatives à la réalisation d'ETC dans le MDB-Cuv, nous nous sommes consacrés uniquement au système huile de ricin / solution aqueuse. Or, ce mélangeur n'a pas été conçu afin de réaliser uniquement ce type d'ETC et, il serait intéressant de pouvoir déterminer à partir d'une huile et d'une solution aqueuse, la faisabilité de la réalisation directe d'une ETC huile dans eau (suivant le protocole décrit paragraphe 2.1.1.2) contenant une fraction volumique Φ de 91%.

2.7.1. Construction du diagramme

Comme nous l'avons vu à la fin du paragraphe 2.4.2.1, le régime de mélange dans le MDB-Cuv est laminaire. Ainsi les principales grandeurs influant alors sur l'émulsification (gradient de vitesse, viscosités et tension de surface) se retrouvent réunies dans le nombre capillaire Ca (cf. paragraphe 1.4.1). La courbe de Grace [104], représentant les valeur du nombre capillaire critique Ca_c en fonction du rapport p des viscosités de la phase dispersée η_d sur la phase continue η_c , permet alors de déterminer un domaine au sein duquel la rupture des gouttes est possible (cf. Figure 23). L'idée est alors de reprendre ce concept du nombre capillaire critique en l'adaptant à notre problématique.

Cette problématique est la suivante : connaissant la viscosité de la phase aqueuse et celle de la phase huileuse est-il possible d'effectuer, au moyen du MDB-Cuv en suivant le protocole décrit au paragraphe 2.1.1.2, une ETC contenant une fraction volumique de phase dispersée Φ égale à 91% ? Pour répondre à cette question, un diagramme de faisabilité va être établi Figure 55.

Pour se faire, à partir d'une huile et d'une phase aqueuse données, il est possible de déterminer le rapport p des viscosités ($p = \eta_d/\eta_c$) ainsi que la tension de surface σ [N.m⁻¹] entre

ces phases. Puis, pour une vitesse de rotation du gros barreau Ω on détermine grâce à l'équation (36), le gradient de vitesse moyen correspondant. Le nombre capillaire n'étant pas directement accessible car avant l'émulsification, il n'y a pas de dispersion, et donc pas de rayon R ; on détermine d'après l'équation (50), une quantité que l'on notera F [m^{-1}].

$$F = \frac{Ca}{R} = \frac{\eta_c \dot{\gamma}_{\text{moy}}}{\sigma} ; \quad p = \frac{\eta_d}{\eta_c} \quad (50)$$

Les valeurs de F et p sont alors calculés à partir des équations (50) pour différentes solutions aqueuses et huileuses (cf. Annexe II) et pour différentes vitesses de rotation du gros barreau Ω (comprises entre 10 et 120 rpm). Une tentative de réalisation « d'un seul coup » d'une ETC₉₁ d'huile dans l'eau est effectuée dans le MDB-Cuv, comme décrit au paragraphe 2.1.1.2.2. Enfin, les points représentant F en fonction de p ont été reportés sur la Figure 55 pour chacune des expériences réalisées. Si l'ETC a bien été formée, ces points sont représentés par des symboles de forme carrée. Dans le cas contraire, les symboles traduisant l'échec de la réalisation directe de l'ETC huile dans eau sont de forme triangulaire. Les caractéristiques des phases eau et huile ainsi que les gradients de vitesse moyen et les tensions de surface déterminés pour chaque essai et ayant permis les calculs de F et de p sont donnés en Annexe II de cette thèse.

Il apparaît alors Figure 55 a) que l'on puisse, à partir de ce graphique, dégager deux domaines bien distincts : un domaine de faisabilité (domaine des symboles carrés) dans laquelle une ETC huile dans eau contenant 91% de phase dispersée est obtenue de façon directe et un domaine de non faisabilité (domaine des symboles triangulaires). Une frontière entre ces domaines représentés par la courbe noire Figure 55 peut être établie en première approximation. L'équation (51) a été déterminée pour obtenir cette frontière.

$$\begin{aligned} \text{Si } p \leq 1700 ; F &= 1.93 \cdot 10^6 p e^{(-1.7554)}, \\ \text{Si } 1700 < p < 10^4 ; F &\approx 4 \end{aligned} \quad (51)$$

Le diagramme de faisabilité peut alors en première approximation se réduire à la Figure 55 b) afin de déterminer en fonction des valeurs de p et F si la réalisation d'une ETC pour laquelle $\Phi = 0.91$ est possible dans le MDB-Cuv en suivant le protocole décrit paragraphe 2.1.1.2.

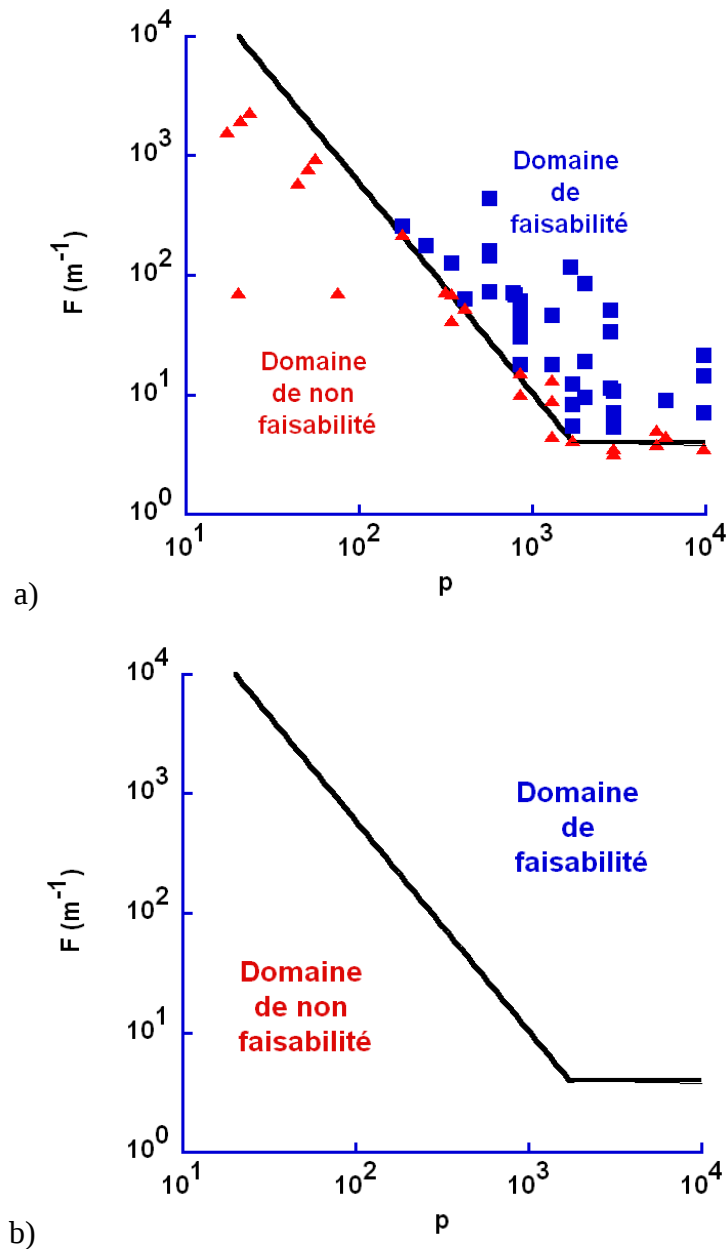


Figure 55 : a) Diagramme de faisabilité du MDB-Cuv. Symboles triangles : l'émulsion directe contenant 91% volumique de phase dispersée (ETC₉₁) ne s'est pas réalisée. Symboles carrés : l'ETC₉₁ s'est réalisée. La courbe noire peut servir en première approximation de frontière entre ces zones. Le diagramme peut alors se réduire à la Figure b)

On constate également à la vue des valeurs de F sur la Figure 55 que ce mélangeur, avec le protocole mis en place et aux vitesses de rotation étudiées, est principalement adapté à la réalisation directe d'ETC₉₁ dont le rapport de viscosité $p > 100$. Par contre, pour des rapports de viscosité inférieurs, il sera préférable d'utiliser un autre type de mélangeur ou de changer le protocole d'obtention de l'ETC comme présenté au Chapitre 4.

Cette courbe de faisabilité Figure 55 b) pourra donc servir d'outil à la formulation et à la sélection des phases à utiliser afin de produire directement des ETC, contenant une fraction volumique de phase dispersée (visqueuse) égale à 91% au moyen du MDB-Cuv.

2.7.2. Utilisation du diagramme de faisabilité : réalisation de mousse de polymère (« PolyHIPE »)

Dans le but de valider ce diagramme de faisabilité et d'amorcer de futures études, nous avons entrepris la réalisation de mousses de polymère. Ces mousses de polymère schématisées Figure 56 appelées polyHIPE, sont des matériaux hautement poreux obtenus classiquement par polymérisation de la phase continue d'une ETC [180-182]. Ces milieux poreux font l'objet de nombreuses études motivées, en particulier, par leurs diverses applications en tant qu'agents filtrant [183], supports catalytiques [184] ou en tant que biomatériaux [185] etc.



Figure 56 : Schéma représentatif de la réalisation d'une mousse de polymère à partir d'une ETC.

La première étape nécessaire à la réalisation d'une polyHIPE est donc la réalisation d'une ETC ayant pour phase continue une solution de polymère. Le polymère sélectionné, hydrosoluble, est l'acrylamide. L'agent réticulant est le bisacrylamide (N,N'-méthylène bisacrylamide) et l'amorceur est le KPS (persulfate de potassium). Cette solution polymère à laquelle on ajoutera du Triton X-405 (7.9% massique dans l'eau), constituera la phase continue de l'ETC. La phase dispersée que l'on s'impose est l'huile de ricin du lot 2 dont la viscosité, mesurée à 20°C est de 5.2 Pa.s.

Aux concentrations utilisées (30 et 40% massique de la phase aqueuse), l'acrylamide n'a que très peu d'influence sur la viscosité de la solution aqueuse (contenant 7.9% de Triton X-405). De même, la tension de surface n'étant que très faiblement modifiée (voir Tableau Annexe II), une ETC contenant 91% volumique d'huile de ricin dans ces solutions polymères a été réalisée sans difficulté, de manière classique, au moyen du MDB-Cuv avec une vitesse de rotation de 90 rpm. A cette émulsion formée, nous avons ajouté de la tetramethylethylenediamine (TMEDA) afin de catalyser la réaction et permettre une polymérisation à faible température (30°C en étuve) sans déstabilisation de l'ETC. Une fois la

phase externe polymérisée, l'huile a pu être évacuée en raison des interconnexions entre les pores par un simple trempage dans l'acétone. Les mousses de polymère ainsi formulées ont été visualisées Figure 57 après séchage par microscopie électronique à balayage environnemental (MEBE) : l'ESM electroscan E3.

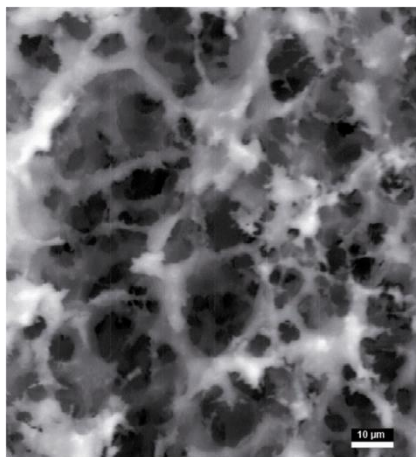


Figure 57 : Photographie réalisée par MEBE de la mousse de polymère obtenue à partir d'une ETC formulée dans le MDB-Cuv et dont la solution aqueuse (la phase polymérique continue) contenait 30% massique d'acrylamide et 7.9% massique de tensioactif.

Sur cette image Figure 57, on devine l'emplacement et la forme initiale des gouttes d'huile de l'ETC. On constate de nombreuses interconnexions entre ces espaces laissés vides après l'évacuation de cette huile. Cette photographie, conforme à celles classiquement observées sur les mousses de polymère [186-187], montre clairement la possibilité de réalisation de polyHIPE dans le MDB-Cuv.

A présent, nous souhaitons ajouter à cette solution aqueuse décrite ci-dessus de la carboxyméthylcellulose (CMCNa) afin d'augmenter la viscosité de la solution aqueuse. La CMCNa est un polymère naturel fortement hydrosoluble et dérivé de la cellulose. Ce produit biodégradable, non toxique et non allergène est notamment utilisé en agroalimentaire [188] afin par exemple de stabiliser le vin en inhibant les cristaux de tartre [189]. Ce polymère ayant également un effet dispersant, il est fréquemment rencontré dans des détergents lessiviels, afin d'empêcher que la saleté dispersée ne se redépote sur les tissus lavés [190]. La CMCNa ayant un effet épaississant notable en solution aqueuse, nous allons utiliser le diagramme de faisabilité établi Figure 55 b), afin d'ajuster la concentration en CMCNa dans la solution aqueuse. Pour cela il nous faut calculer F et p à partir de l'équation (50) correspondant à différentes formulations d'émulsions que l'on souhaite réaliser. Nous devons pour ce faire déterminer les valeurs de la viscosité η_c des solutions aqueuses, ainsi que la tension de surface σ entre les phases eau et huile.

Pour commencer la composition de la solution aqueuse a été arbitrairement fixée comme suit : 5 g.L⁻¹ de CMCNa ; 7.9 % massique de Triton X-405 et 30% massique d'acrylamide. Cette solution aqueuse sera noté par la suite CMCNa₅. Une étude de viscosité a été réalisée afin de déterminer la valeur de η_c (équation (50)) correspondant à cette solution CMCNa₅. On constate Figure 58 que pour une telle concentration, la viscosité de la phase aqueuse est largement supérieure à celle déterminée précédemment, en l'absence de CMCNa. De plus, la solution CMCNa₅ présente un comportement rhéofluidifiant. Nous utiliserons alors des viscosités moyennes afin de calculer F et p . Ces viscosités moyennes seront prises aux gradients de vitesses moyens de 81 et 107 s⁻¹ correspondant respectivement à $\Omega = 90$ rpm et 120 rpm (cf. équation (36)). Les valeurs de ces viscosités moyennes de η_c sont respectivement 0.21 et 0.19 Pa.s. La valeur déterminée pour σ entre cette solution CMC₅ et l'huile de ricin, est de 8 mN.m⁻¹. Les nombres p et F peuvent être calculés à partir de l'équation (50) en utilisant pour η_c ces valeurs moyennes. Les points correspondant ont été positionnés Figure 59 sur le diagramme de faisabilité.

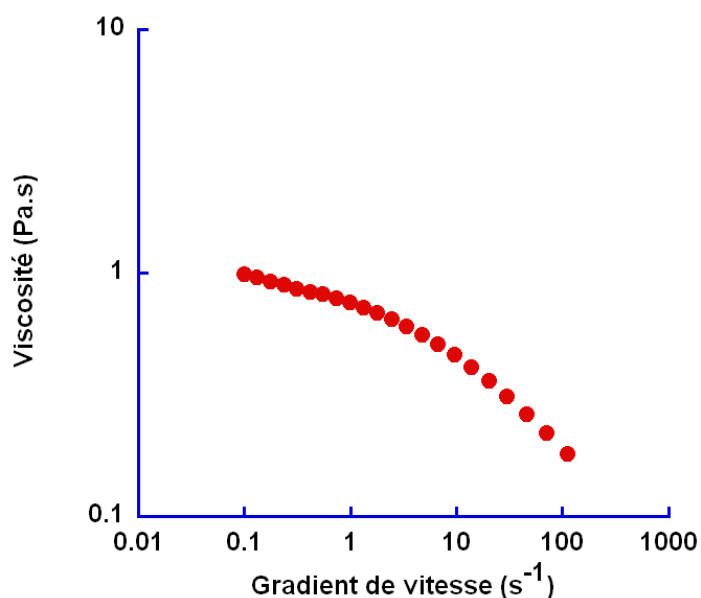


Figure 58 : Evolution de la viscosité de la solution aqueuse contenant 5 g.L⁻¹ de CMCNa en fonction du gradient de vitesse.

Ces points se situent alors dans le domaine de non faisabilité de l'ETC, quelle que soit la vitesse Ω considérée. La réalisation d'une ETC₉₁ huile de ricin dans CMCNa₅ ayant une fraction volumique d'huile Φ égale à 91% paraît donc irréalisable, dans le MDB-Cuv en suivant le protocole de réalisation classique (cf. 2.1.1.2.2)¹⁸.

¹⁸ Nous avons tout de même (à postériori) essayé d'effectuer ces ETC aux valeurs de Ω égales à 90 et 120 rpm et ce fut bel et bien un échec. La solution CMC₅ a en effet été dispersée dans l'huile de ricin.

La formulation de la solution aqueuse a été modifiée en divisant par 10 la concentration en CMCNa. Deux solutions CMCNa_{0,5} ont alors été étudiées, contenant 15.9 et 7.9% massique de Triton X-405. Les viscosités η_c mesurés pour ces solutions CMCNa_{0,5} sont respectivement égales à 0.019 Pa.s et 0.010 Pa.s, et les valeurs de σ déterminées sont égales à 6 mN.m⁻¹ et 7 mN.m⁻¹. Précisons que ces solutions CMCNa_{0,5} ont un comportement Newtonien. Les nombres p et F correspondant à chacune de ces formulations sont calculés d'après l'équation (50), et représentés sur le diagramme de faisabilité (Figure 59), pour $\Omega = 90$ rpm. On s'aperçoit alors que les points représentatifs (marqueurs ronds) de la réalisation directe d'une ETC₉₁ huile du lot 2 dans CMCNa_{0,5} se situent dans le domaine de faisabilité. Ces émulsifications ont donc été réalisées dans le MDB-Cuv.

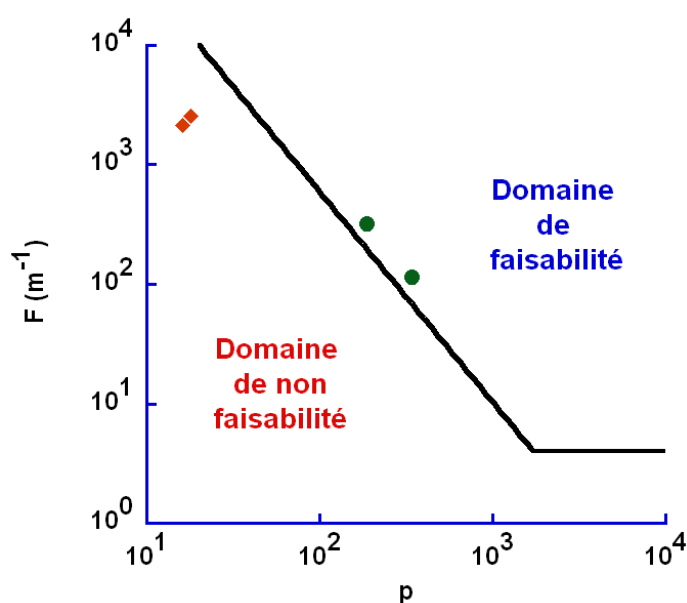


Figure 59 : Représentation des points correspondant à la réalisation d'une ETC d'huile de ricin dans les solutions polymères contenant 5 g.L⁻¹ (losanges) et 0.5 g.L⁻¹ (rond) de concentration en CMC sur le diagramme de faisabilité.

Après les 40 minutes d'émulsification, les ETC huile dans CMCNa_{0,5} ont été polymérisées dans les mêmes conditions que celles décrites précédemment. Après séchage, l'observation au microscope électronique a pu être effectuée. La taille des pores obtenus Figure 60 paraît plus réduite que celle du polyHIPE observé Figure 57 qui avait été réalisé dans les mêmes conditions, mais en l'absence de CMCNa. Les interconnexions semblent également être plus nombreuses pour le polyHIPE contenant de la CMCNa.

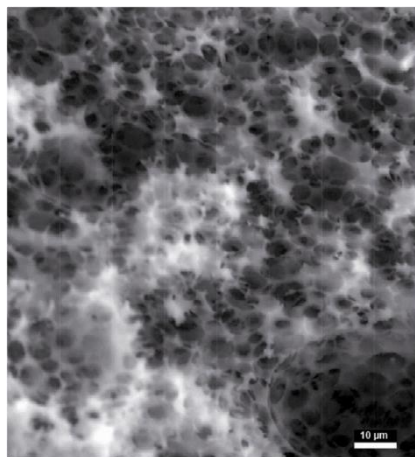


Figure 60 : Photographie réalisée par MEBE de la mousse de polymère réalisée à partir d'une ETC formulée dans le MDB-Cuv et dont la solution aqueuse (la phase polymérique continue) contenait 30% massique d'acrylamide, 7.9% massique de tensioactif et 0.5 g.L⁻¹ de CMCNa.

Le diagramme de faisabilité nous a ainsi permis d'adapter efficacement une formulation afin de réaliser, dans le MDB-Cuv des ETC contenant une fraction volumique de phase dispersée Φ égale à 91%. Il apparaît d'après l'équation (50) que les grandeurs influant sur la réalisation de l'ETC sont : la viscosité de la phase que l'on souhaite dispersée η_d ; la viscosité de celle que l'on désire continue η_c ; la tension de surface σ entre ces phases et le gradient de vitesse moyen $\dot{\gamma}_{moy}$. Dans ce paragraphe, nous avons fait le choix de faire varier la valeur de η_c en modifiant la concentration en CMCNa. Toutefois, il est évident qu'en fonction des contraintes imposées, une tout autre variable aurait pu être choisie (température ; concentration en tensioactif ; salinité etc.). Néanmoins bien que le nombre de variable influant sur les paramètres de l'équation (50) soit très important, atteindre le domaine de faisabilité n'est pas toujours possible. Dans ce cas un autre protocole pourra être utilisé (cf. Chapitre 4). Quoi qu'il en soit, ce diagramme permet d'éviter la réalisation de nombreuses expériences donc d'économiser de la matière et de l'énergie. La frontière entre les domaines de faisabilité déterminée par l'équation (51) mériterait toutefois d'être affinée en multipliant encore le nombre de points de la Figure 55 a). De plus, comme mentionné à la section 2.3, la valeur de la fraction volumique Φ s'avère aussi être une limite à la réalisation directe d'ETC dans le MDB-Cuv. Il serait intéressant d'étudier la possibilité d'ajouter à ce diagramme de faisabilité une troisième dimension, la fraction volumique de la phase dispersée Φ .

A présent, et avant de poursuivre par un nouveau chapitre qui sera consacré cette fois, à l'étude du mélangeur à deux barreaux, permettant de produire de façon continue des ETC ; nous effectuons dans un dernier paragraphe une conclusion de l'étude effectuée dans ce Chapitre 2, consacré au MDB-Cuv.

2.8. Conclusion de l'étude de la réalisation directe d'ETC dans le MDB-Cuv

Dans ce Chapitre, nous avons déterminé et quantifié l'influence de différents paramètres (vitesse de rotation du gros barreau Ω ; temps d'émulsification etc.) sur les caractéristiques des ETC formulées, de manière directe, au moyen du MDB-Cuv. Nous nous sommes également aperçu que certains de ces paramètres peuvent en étant mal déterminés, inhiber la réalisation d'une ETC obtenue en suivant un protocole bien établi.

Le régime d'écoulement régnant dans le mélangeur, pour des vitesses Ω inférieures ou égales à 120 rpm, a été identifié comme étant laminaire lorsque le nombre de Reynolds est inférieur à 10^2 . Différentes constantes de mélange ont été déterminées par application du concept de Metzner-Otto. Une corrélation (équation (36)) permettant d'effectuer une correspondance entre Ω et $\dot{\gamma}_{moy}$ a alors été trouvée paragraphe 2.2.2.2.2, puis son utilisation validée au paragraphe 2.6.2.

Le suivi de l'évolution des viscosités et de la TDG de la phase dispersée des ETC lors de l'émulsification a permis de définir au paragraphe 2.4.2.4, le mode de rupture des gouttes comme étant élongationnel. La qualité des émulsions très concentrées formulées a également pu être appréciée notamment en termes de polydispersité. Les lignes de courant durant l'émulsification ont de plus pu être établies paragraphe 2.4.2.2, par simulation numérique au moyen de la résolution des équations de Navier-Stokes. Lors des émulsifications, le suivi de la puissance fournie aux fluides a permis une quantification énergétique du procédé. La comparaison aux autres dispositifs, effectuée au paragraphe 2.6.1.3 fait du MDB-Cuv un mélangeur, ou plus exactement un émulsionneur basse énergie, au même titre que les dispositifs à membranes.

Au cours de ces analyses, différents temps caractéristiques liés au processus d'émulsification dans le MDB-Cuv ont été déterminés, permettant une meilleure description et compréhension du procédé. Ainsi, au temps $t = 0$, l'huile est déjà présente dans le mélangeur et, après que le gros barreau ait été mis en rotation, la solution eau-tensioactif est introduite « d'un seul coup ». Il s'ensuit alors une phase de macro-mélange lors de laquelle la phase aqueuse va incorporer progressivement l'huile, jusqu'à l'obtention d'une première macro-émulsion grossière très instable au temps t_m (< 40 secondes). Ce macro-mélange se caractérise par une forte baisse de la puissance, attribuée à la lubrification du barreau. Puis les gouttes d'huile sont rompues lors de leur passage dans les zones de plus fort cisaillement, entraînant une augmentation nette de la puissance fournie au système. Cette augmentation de

puissance s'explique par une hausse de la viscosité de l'émulsion due à la diminution du diamètre des gouttes, au cours de l'émulsification comme le montre la Figure 61. Ceci conduira alors à la formation d'une émulsion monodisperse au temps t_0 (< 900 secondes). Ensuite, l'évolution du diamètre moyen des gouttes dispersées se fera plus lente (figure 2a)) jusqu'à se stabiliser au temps $t_{5\%}$ (< 2400 secondes).

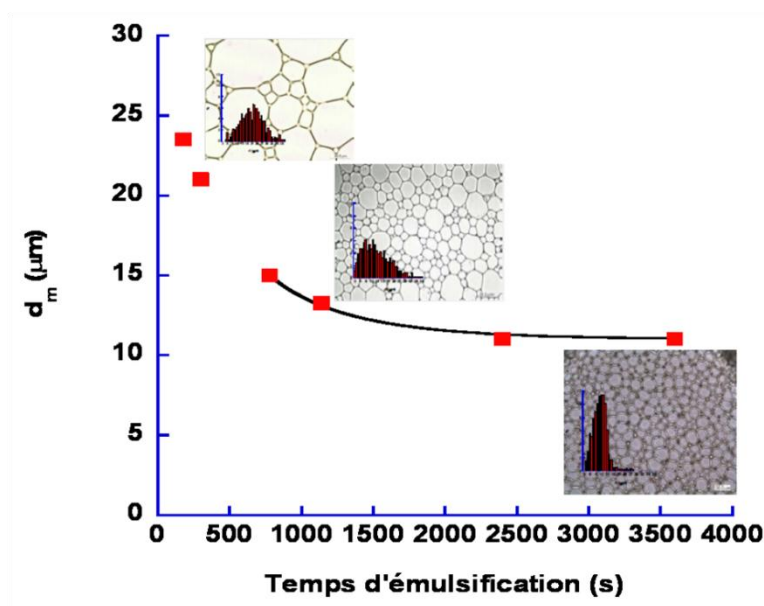


Figure 61 : Evolution du diamètre moyen et de la répartition de la TDG au cours de l'émulsification dans le MDB-Cont. La vitesse de rotation du gros barreau est de 90 rpm. Les photographies au microscope optique ont été prises avec un grossissement x20 aux temps 180 secondes ; 780 secondes et 2400 secondes.

Enfin, un diagramme de faisabilité a été réalisé et présenté à la section 2.7. Il permet par la connaissance des caractéristiques de chaque phase (viscosités), de la tension de surface et de la vitesse de rotation Ω , de prédire la possibilité de la réalisation directe, dans le MDB-Cuv, d'une ETC contenant 91% volumique de phase dispersée. Si ce n'est pas le cas les paramètres de formulation (tensioactif utilisé, composition des phases etc.) ou encore la température, pourront être modifiés et ajustés afin de correspondre au domaine de faisabilité. Si ce domaine ne peut malgré tout être atteint, il sera préférable d'utiliser un autre protocole que celui décrit jusqu'alors, voir même un autre type de mélangeur.

3. Le mélangeur à deux barreaux en mode continu (MDB-Cont)

L'étude menée pour la réalisation directe d'émulsions très concentrées (ETC) dans le mélangeur à deux barreaux en cuve MDB-Cuv, nous a permis de mieux caractériser, comprendre et définir le procédé d'émulsification. Toutefois compte tenu des volumes mis en jeu, la portée d'un tel système est surtout intéressante pour des études de laboratoire ou encore pour de petites productions industrielles d'ETC.

Ainsi, afin d'atteindre une échelle supérieure, et de s'approcher encore un peu plus de l'objectif initial du projet, dans lequel s'inscrivait à l'origine cette thèse, à savoir le transport dans les puits de production d'une émulsion pétrolière, nous avons fait évoluer ce mélangeur vers une configuration lui permettant une production continue d'ETC.

Ce type de transfert cuve – continu qui s'inscrit alors dans une logique d'intensification du procédé¹⁹, n'est pas systématique et constitue un véritable challenge en terme de développement de procédés [192]. Pour ce faire, un Mélangeur à Deux Barreaux Continu (MDB-Cont), a alors été développé lors d'un stage précédent ce doctorat [193]. L'objectif est à présent de finaliser le transfert cuve – continu du mélangeur à deux barreaux (MDB), et d'effectuer les premiers essais de production d'ETC dans le MDB-Cont afin de valider le concept et l'intensification du procédé associé pour réalisation d'ETC dans le mélangeur deux barreaux.

¹⁹ L'intensification des procédés consiste, via le développement de techniques et d'appareils adaptés, à réduire de manière importante la taille des unités en rapport avec leurs volumes de production, leur consommation énergétique etc. [191].

3.1. Présentation du dispositif et du protocole de réalisation continu d'ETC

3.1.1. Description du MDB-Cont

3.1.1.1. Eléments constitutifs

Le passage d'une configuration cuve à une configuration continue s'inscrit dans une évolution logique du MDB-Cuv qui a été conçu dès son origine en songeant à cette perspective.

En effet, comme expliqué paragraphe 2.1.1 ce dernier était tout d'abord constitué d'un barreau unique placé dans une cuve rotative. Puis, cette cuve rotative a été immobilisée et, un second barreau a alors été introduit dans le mélangeur donnant naissance au MDB-Cuv. La réalisation directe d'ETC dans ce MDB-Cuv a alors été étudiée (cf. Chapitre 2) afin de mieux comprendre les mécanismes d'émulsification.

L'objectif initial de l'étude étant la réalisation d'ETC de fluides pétroliers très visqueux dans une conduite de production pétrolière, le MDB-Cuv se devait d'évoluer vers un mode de fonctionnement en continu en ayant une géométrie compatible avec une future insertion dans un tubing d'extraction pétrolier. Cette intensification du procédé qui constitue un véritable challenge qui permettra également d'espérer étendre l'utilisation du MDB à d'autres secteurs industriels comme celui des cosmétiques ou dans 'agroalimentaire, deux secteurs produisant une quantité relativement importante d'ETC.

Le MDB-Cont a été construit lors du stage précédant ce travail de thèse [193]. La cuve a été remplacée par une conduite comme présenté Figure 62 a). Afin de permettre la visualisation de l'émulsification dans le MDB-Cont, le matériau choisi est du tube de PVC rigide translucide ayant un diamètre interne de 100 mm. Les deux barreaux ont quant à eux été confectionnés en aluminium. Etant donné qu'un facteur 1/1.5 existe entre le diamètre de la conduite du MDB-Cont et celui de la cuve du MDB-Cuv (cf. Figure 29), ce facteur a été conservé comme reporté Figure 62 b), dans le choix des diamètres des deux barreaux.

Dans cette étude, afin de conserver des gradients de vitesse et un écoulement identique à ceux du MDB-Cuv (cf. Figure 48), les valeurs entrefers réglables gros barreau / conduite ε et gros barreau / petit barreau ε' ont été conservés à l'identique à savoir, 3 mm et 2 mm respectivement. Il en est de même pour la position angulaire du petit barreau $\theta = 30^\circ$. Le mélangeur est maintenu en position verticale comme sur la Figure 62 c), et les phases huileuses et aqueuses sont introduites au sommet de la conduite du mélangeur. L'écoulement

des phases dans la direction verticale est ensuite assuré par la gravité, et est en moyenne de type piston. Le débit de production de l'émulsion est réglé par une vanne placée en sortie du mélangeur.

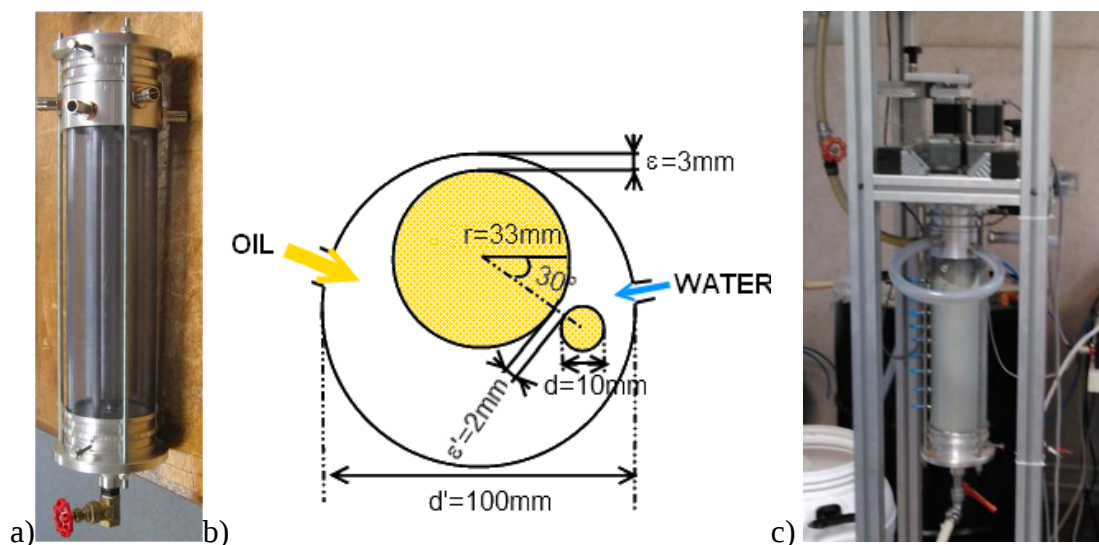


Figure 62 : a) Photographie du mélangeur à deux barreaux en configuration continue (MDB-Cont). b) Représentation schématique d'une vue de dessus du MDB-Cont c) Photographie du MDB-Cont en mode de fonctionnement.

3.1.1.2. Éléments de caractérisation et de contrôle du mélange.

Nous allons à présent décrire les différents éléments mis en place afin de caractériser et de contrôler le mélange effectué dans le MDB-Cont.

Comme cela était le cas dans le MDB-Cuv, la rotation du gros barreau est assurée par un moteur pas à pas, relié à un capteur de force visible sur la Figure 63 a). Par l'intermédiaire de la mesure de cette force, la puissance fournie aux fluides lors du mélange peut être calculée via les équations (25) et (26). La longueur du bras de levier, a [m], est égale à 18 cm. La vitesse de rotation du gros barreau Ω est contrôlée de manière identique à celle décrite paragraphe 2.1.1.2, et ne peut excéder 120 rpm.

En sortie de MDB-Cont les fluides se déversent après avoir franchi un étranglement de type entonnoir dans une cuve, positionnée sur une balance numérique. Cette balance est reliée à un ordinateur, équipé d'un logiciel et d'une interface développée au laboratoire avec l'aide du plateau technique Inov-Adour. L'évolution de la masse pesée au cours du temps peut ainsi être enregistrée.

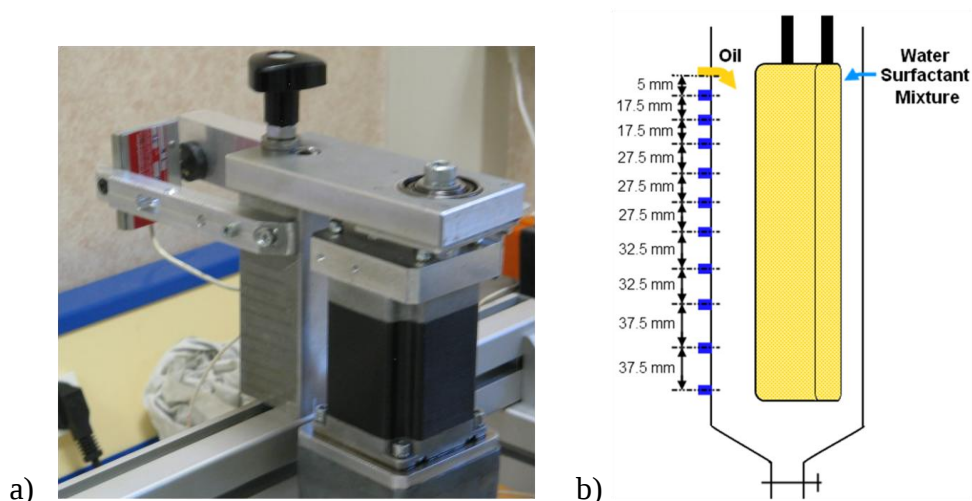


Figure 63 : a) Photographie du moteur entraînant le gros barreau auquel est lié le capteur de force. b) Schéma représentatif d'une vue transversale du MDB-Cont. Mise en évidence des vannes de prélèvement latérales.

Afin de pouvoir caractériser le mélange à différents niveaux, des vannes de prélèvement représentées Figure 63 b) ont été disposées verticalement tout au long de la conduite du MDB-Cont. Fort de l'expérience acquise lors de l'étude menée sur la réalisation d'ETC dans le mélangeur en cuve, nous savons que l'évolution des caractéristiques de ces ETC particulièrement importante en début d'émulsification. La distance séparant ces vannes de prélèvement évolue alors de façon croissante, avec la distance aux points d'injection des fluides dans le MDB-Cont (Figure 63 b)).

Enfin, des sondes de température (thermocouples) sont placées en entrée et en sortie du mélangeur. Ces sondes permettent de mesurer et de quantifier l'échauffement des fluides au cours du mélange. Précisons tout de suite que la valeur de l'écart maximal relevé au cours des différentes expériences est de 0.5°C ; cet échauffement est très faible. L'une des qualités du MDB-Cuv à savoir, un échauffement des fluides très limité empêchant toute réaction ou détérioration incontrôlées du produit au cours du mélange, a été conservée lors du transfert au MDB-Cont.

3.1.1.3. Choix des fluides

Le choix des fluides et de leurs proportions s'est donc naturellement porté vers ceux ayant majoritairement servis lors de l'étude sur l'émulsification en cuve présentée au Chapitre 2. En effet, l'impératif d'étude avec comparaison des résultats avec ceux obtenus pour le MDB-Cuv a dicté ce choix. Le mélange dans le MDB-Cont nécessite par ailleurs, pour les différents essais, une quantité d'huile relativement importante, celle-ci était disponible à partir du baril d'huile de ricin dont nous disposons.

Ainsi, la phase huile sera l'huile de ricin du lot 2 (viscosité : 5.2 Pa.s; densité : 0.990 à 20°C), et pour phase aqueuse de l'eau déionisée contenant une concentration de 15.9 % massique de Triton X-405 (cf. paragraphe 2.1.2.2.5).

Le MDB-Cont et les différents systèmes de contrôle ayant été définis et présentés aux paragraphes précédents de ce chapitre 3, le paragraphe 3.1.1.4 présentera les critères de choix du débit et du mode opératoire utilisés pour valider le transfert procédé discontinu – continu.

3.1.1.4. Modes et débits d'alimentation en fluide du mélangeur

L'un des arguments ayant justifié l'utilisation de l'huile de ricin, est la valeur relativement élevée de sa viscosité qui nous a permis de l'assimiler à des pétroles visqueux (cf. paragraphe 2.1.2.1). Cette similitude est d'autant plus vraie que nous avons rencontré des problèmes analogues à ceux posés en problématique de cette thèse, à savoir le transport des huiles lourdes. En effet la production continue d'ETC d'huile dans l'eau nécessite bien entendu une alimentation permanente en fluide. Et comme représenté Figure 63 b) les phases huileuses et aqueuses sont introduites au sommet de la conduite du MDB-Cont. Or, nous ne disposons pas de pompe adaptée aux fluides visqueux, afin d'alimenter en huile le MDB-Cuv. Une solution a été trouvée ; en raison de la densité relativement élevée de l'huile de ricin (proche de celle de l'eau), l'alimentation du MDB-Cont se fera par gravité.

Un dispositif de type cascade dévoilé Figure 64 a alors été mis en place, afin de permettre un écoulement gravitaire et un débit constant d'huile dans le MDB-Cuv. Pour cela le niveau du réservoir inférieur de la Figure 64 doit être maintenu constant, à une valeur fixée à la limite de la sortie d'évacuation du trop plein. Pour que ce maintien soit possible il faut que le débit en huile, alimentant ce réservoir inférieur, soit égal ou légèrement supérieur au débit d'alimentation du MDB-Cuv (l'excédent étant alors évacué par le trop plein). D'autre part, le niveau d'huile dans le réservoir supérieur doit être constamment maintenu, entre une limite maximale et une limite minimale déterminées expérimentalement. Enfin pour que ce maintien du niveau soit réalisable il faut également, au vu du volume de ces réservoirs (~ 3 - 4 L), que le débit des fluides en sortie soit relativement faible ce qui est le cas ici avec l'huile de ricin.

Le débit mesuré en sortie du MDB-Cont, avec une ouverture maximale de la vanne en sortie de la cuve inférieure et un niveau constant d'huile dans le mélangeur, est égal à $0.90 \pm 0.03 \text{ g.s}^{-1}$. Lors de cette mesure, la vitesse de rotation du gros barreau Ω a été maintenue à 90 rpm.



Figure 64 : Photographie du dispositif permettant une alimentation gravitaire à débit constant en huile du MDB-Cont.

La solution aqueuse ayant une faible viscosité (4×10^{-3} Pa.s), son acheminement jusqu'à la vanne d'injection, prévue à cet effet et située au sommet de la conduite du MDB-Cont a pu être effectué, via une pompe péristaltique dont le débit en sortie est ajustable. Ce dernier a tout d'abord été sélectionné afin de produire une ETC contenant 91% massique de phase dispersée. Toutefois la viscosité de cette ETC₉₁ s'est rapidement révélée être trop élevée pour permettre son écoulement, par gravité, dans le mélangeur. Aucune étude à une telle concentration ne sera donc présentée par la suite et, le débit d'alimentation de la solution aqueuse a été augmenté afin d'abaisser légèrement la fraction volumique en phase dispersée et donc la viscosité de l'ETC produite.

Le débit sélectionné pour la solution aqueuse (contenant 15.9% massique de Triton X-405), permettant la réalisation d'une ETC huile dans eau suffisamment diluée afin de pouvoir s'écouler dans le MDB-Cuv est de 0.13 ± 0.01 g.s⁻¹.

Ainsi aux débits d'huile et de solution aqueuse indiqués précédemment, la fraction volumique d'huile qui est injectée dans le mélangeur est de 87%.

3.1.1.5. Protocole de réalisation d'ETC en continu dans le MDB-Cont

Dans un premier temps la vanne Figure 63 a), présente en sortie du MDB-Cont est en position fermée. Le gros barreau est mis en rotation à la vitesse Ω sélectionnée. Notons que pour toute la suite de l'étude l'unique vitesse de rotation du gros barreau considérée sera

$\Omega = 90$ rpm. La phase aqueuse et l'huile sont ensuite injectées comme indiqué Figure 62 b) et Figure 63 b), de façon simultanée et en continu aux débits indiqués précédemment au paragraphe 3.1.1.4. C'est au cours de cette phase dite de démarrage, alors que le mélangeur se remplit, que la « première » émulsion concentrée est formée. L'analyse de cette phase de démarrage est effectuée plus en détail au paragraphe 3.3.1.

Puis, lorsque les fluides ont atteint le niveau supérieur de la conduite du MDB-Cont, la vanne en sortie représentée Figure 63 a) est ouverte. Le régime continu est alors instauré (cf. paragraphe 3.3.1). Le débit de production est mesuré en sortie comme décrit au paragraphe 3.1.1.2. Ce débit mesuré, déterminée d'après la Figure 65, à partir de l'évolution de la masse d'ETC mesurée en sortie du MDB-Cont, est bien de 1.03 g.s^{-1} . La fraction volumique de d'huile dispersée Φ est de 87% (cf. paragraphe 3.1.1.4). L'émulsion réalisée dans ces condition sera notée $\text{ETC}_{87\text{Cont}}$ dans la suite de ce Chapitre 3.

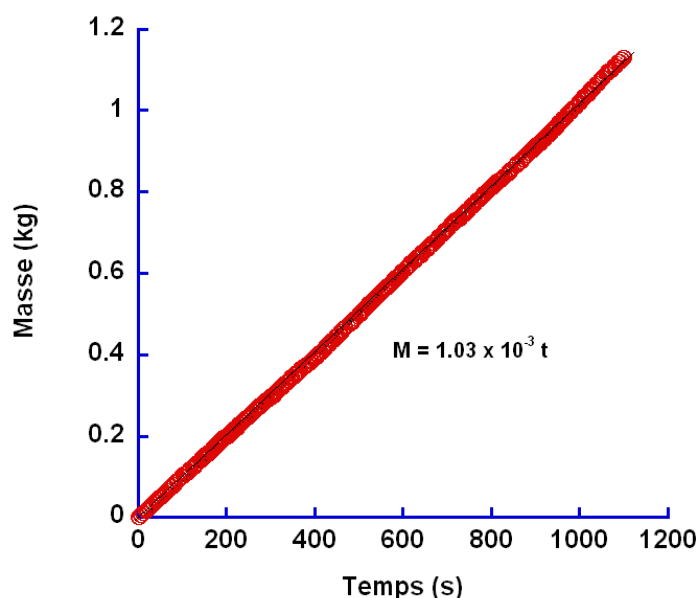


Figure 65 : Evolution de la masse d'ETC produite au cours du temps.

3.1.2. Définition du temps de séjour moyen t_s

Connaissant ce débit de production de l' $\text{ETC}_{87\text{Cont}}$ et, sachant que le volume utile du mélangeur est de 1.15 litres, le temps moyen mis par les fluides dans la zone d'émulsification peut être évalué à 1110 secondes soit 18.5 minutes. La zone d'émulsification correspond au volume libre du mélangeur compris entre les limites supérieures et inférieures des barreaux du MBD-Cont. A partir de ce temps moyen de traversée du mélangeur, il est possible de faire correspondre à chacune des vannes de prélèvement représentées Figure 66, un temps de séjour moyen t_s . Ce temps t_s correspond au temps passé par les fluides dans le MDB-Cont lorsqu'ils

arrivent au niveau de ces vannes. Cette correspondance entre t_s et vanne de prélèvements est indiquée Figure 66. On suppose pour cela un écoulement régulier le long du mélangeur et une vitesse moyenne de débit.

Il est important de bien différencier dans ce chapitre 3, le temps de séjours moyen t_s qui est le temps passé par les fluides dans le mélangeur (compris entre 0 et 1110 s) du temps d'expérimentation t qui démarre lors de la phase de démarrage (dès que les fluides atteignent la limite inférieure des barreaux du mélangeur) et ne s'arrête qu'une fois l'alimentation du MDB-Cont arrêté.

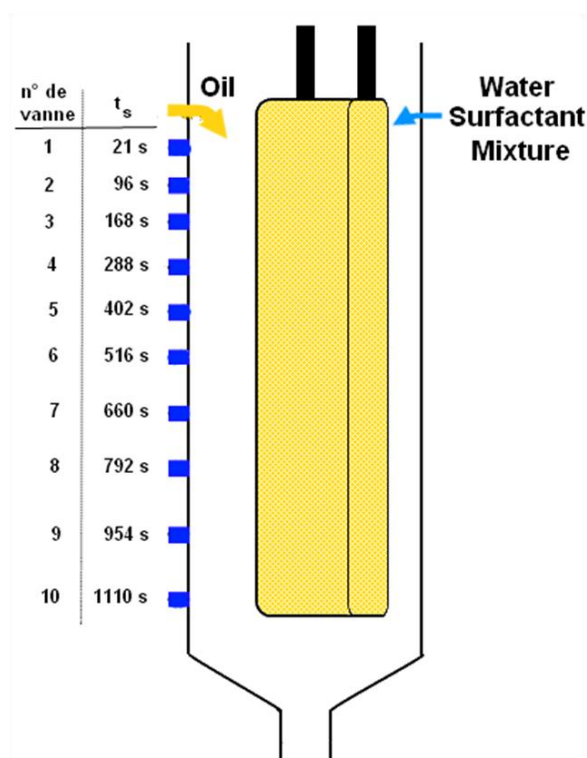


Figure 66 : Correspondance entre les vannes de prélèvement et les temps de séjour moyens des fluides dans le MDB-Cont.

3.2. Etude de la formation de l'ETC en continu dans le MDB-Cont

A la section 3.1 précédente le protocole expérimental et les caractéristiques du MDB-Cont déterminés pour réaliser des ETC en continu ont été présentés. Néanmoins, si dans ces conditions la production d'ETC_{87Cont} est possible, il reste à présent à caractériser et à apporter des éléments de compréhension concernant leur formation continu ; ce qui sera fait dans cette section 3.2. Nous effectuerons également une comparaison des résultats obtenus

lors la production d'ETC₈₇ dans chacun des mélangeurs deux barreaux, en cuve et en continu, afin de valider le transfert du procédé discontinu vers un procédé continu.

3.2.1. Etude de l'évolution de la taille des gouttes

Les résultats et les analyses effectuées dans ce paragraphe 3.2.1 relatifs au MDB-Cont, concernent l'émulsification une fois le régime permanent atteint, soit plus d'une heure après le début de la phase de démarrage (cf. paragraphe 3.3). Dans ces conditions, le débit de production de l'ETC_{87Cont} est continu et stable, et pour chaque temps de séjour moyen t_s , les caractéristiques des ETC formées n'évoluent plus au cours du temps d'expérimentation t .

3.2.1.1. Evolution de la distribution de la taille des gouttes

Des échantillons de l'ETC_{87Cont} ont été prélevés délicatement à l'aide d'une seringue, à travers les vannes de prélèvement n° 2 ; 4 ; 6 ; 8 et 10 correspondant respectivement aux temps t_s de 96 s ; 288 s ; 516 s ; 792 s et 1110 s (cf. Figure 66). Un délai d'attente supérieur à 2000 s a été respecté entre chacun des prélèvements, afin d'annuler l'influence éventuelle d'un prélèvement, lors du prélèvement suivant. De plus au cours de ces différents prélèvements, le débit en sortie du mélangeur a été ajusté manuellement, afin de maintenir le niveau de fluide constant dans le MDB-Cont, et ainsi de ne pas modifier les temps t_s indiqués Figure 66. On constate alors

Figure 67 que pour ces différents temps de séjours moyens t_s , les distributions des TDG sont monomodales. Le spectre

Figure 67 a) obtenu sur l'ETC prélevé à la vanne 2 est néanmoins bien plus étalé que ceux déterminées sur les émulsions prélevées aux vannes 6 et 10. Afin de qualifier la qualité de ces distributions, le facteur d'uniformité U a été déterminé pour chacune des ETC prélevée. La Figure 68 présente alors l'évolution des valeurs de U en fonction du temps de séjour moyen t_s considéré. Le facteur d'uniformité est déterminé via l'équation (29).

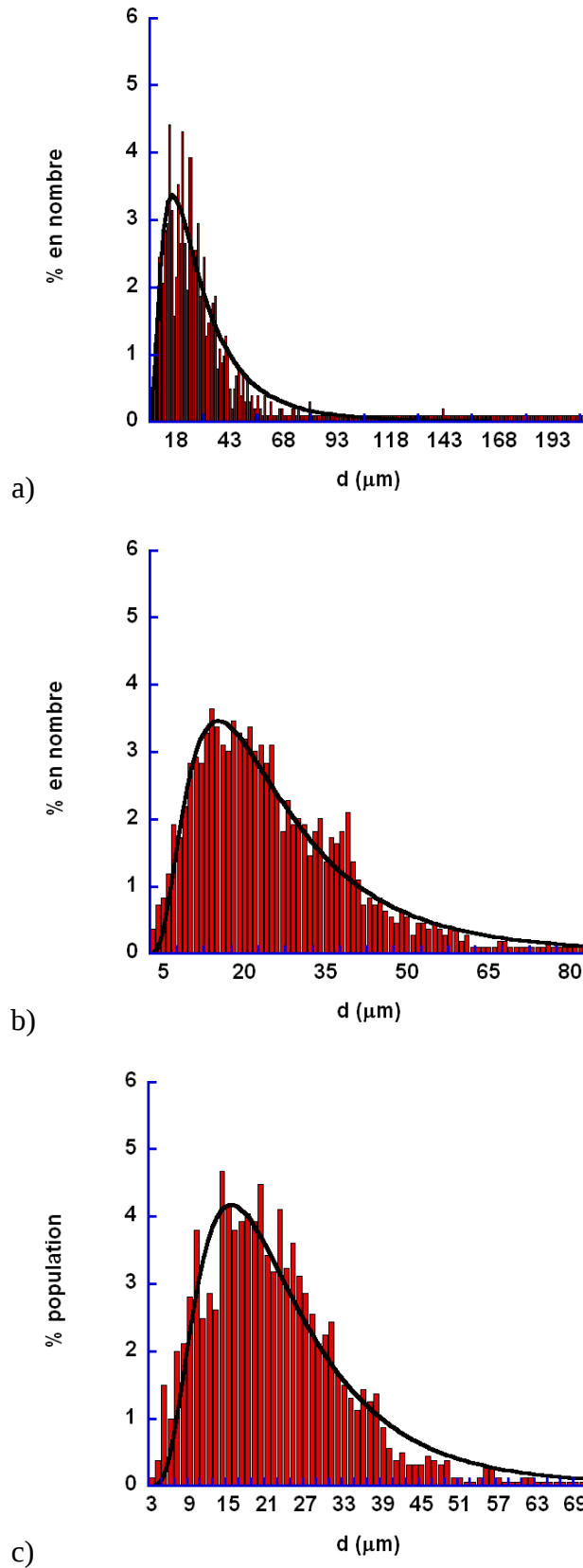


Figure 67 : Distribution en nombre de la taille des gouttes lors de l'émulsification dans le MDB-Cont pour différents temps de séjour moyens t_s : a) 96 ; b) 516 et 1110 secondes. Les modèles ont été réalisés en utilisant une loi log-normale.

Il apparait ainsi Figure 68 que dans un premier temps pour $t_s = 96$ s, le facteur U est nettement supérieur à 0.25 ($U = 1.92$). L'ETC formulée peut donc être clairement qualifiée de polydisperse. Puis la valeur du facteur d'uniformité diminue fortement avec l'augmentation

de t_s . Ainsi pour un temps de séjour moyen de 288 secondes, $U = 0.31$. Cette valeur du facteur d'uniformité n'évolue ensuite que très faiblement aux temps t_s suivants. La valeur finale obtenus en fin de zone d'émulsification *i.e.* à la vanne n°10, pour $t_s = 1110$ s est de 0.3. L'ETC produite dans le MDB-Cont peut être qualifiée de quasi monodisperse, avec une valeur de U égale à 0.3. Cette valeur est relativement proche de la valeur de 0.25, définie comme étant la transition entre une émulsion monodisperse et polydisperse.

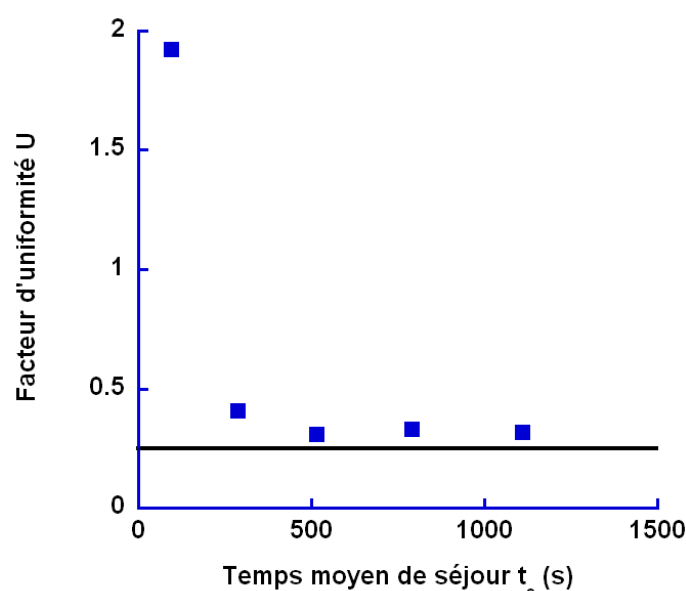


Figure 68 : Evolution du facteur d'uniformité U en fonction du temps de séjour moyen de l'ETC dans le MDB-Cont. La courbe noire représente la limite entre les émulsions qualifiées de polydisperses ($U > 0.25$) et celles dites monodisperses ($U < 0.25$).

3.2.1.2. Evolution des diamètres moyens et de Sauter dans le MDB-Cont

A partir des prélèvements effectués aux vannes n° 2 ; 4 ; 6 ; 8 et 10 (cf. Figure 66), les évolutions des diamètres moyens d_m et de Sauter d_{32} ont pu être déterminées en fonction du temps de séjour moyen t_s des fluides dans le MDB-Cont.

On constate alors Figure 69 que pour t_s inférieur à 200 s, les diamètres moyen et de Sauter de l'ETC formulée diminuent relativement rapidement. Puis, cette diminution se fait plus lente pour enfin tendre après un temps de séjour moyen de 700 s, vers une valeur finale de 23 μm pour d_m et de 33 μm pour d_{32} . Ces évolutions ne sont pas sans rappeler celles observées lors de la formation des ETC dans le MDB-Cuv détaillés au paragraphe 2.3.1. Toutefois, il semblerait que la cinétique de rupture et donc, l'obtention des diamètres finaux soit plus rapide lors de la réalisation d'ETC dans le MDB-Cont que dans le MDB-Cuv.

Ainsi, afin de comparer au mieux ces deux procédés, une émulsion très concentrée de composition similaire à cette ETC_{87Cont} a été réalisée dans le MDB-Cuv.

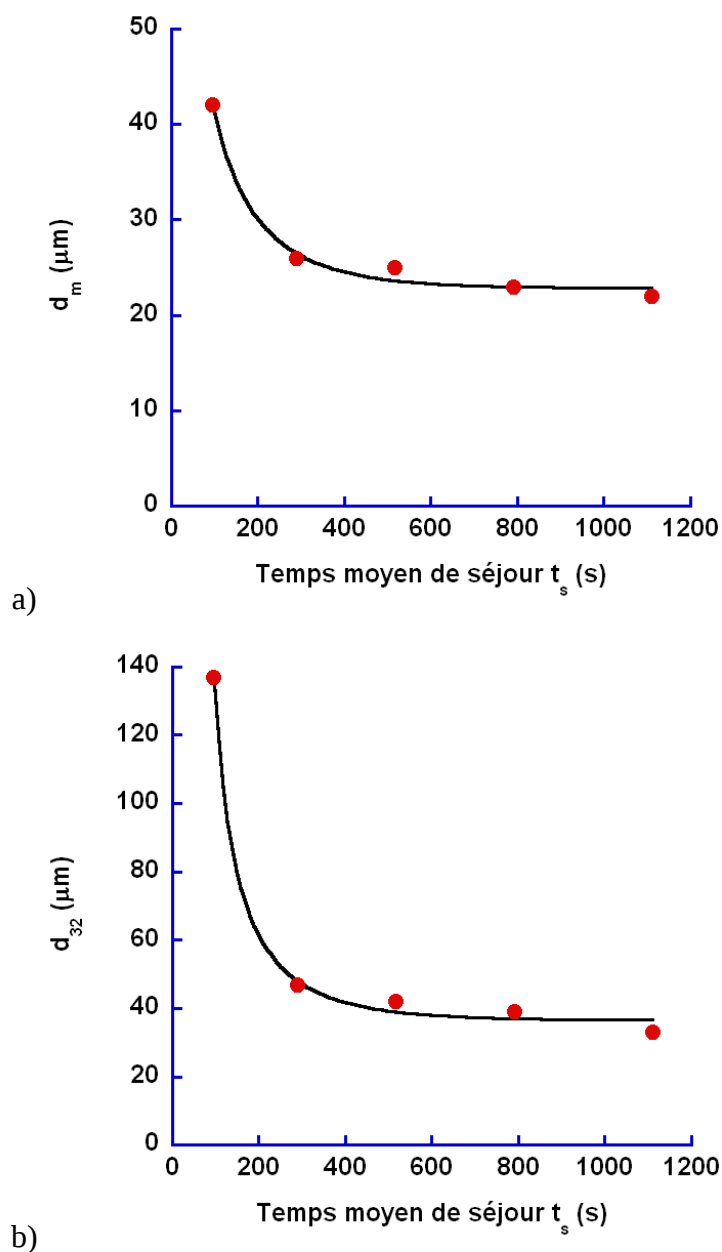


Figure 69 : Evolution des diamètres a) moyens d_m et b) de Sauter d_{32} en fonction du temps de séjour moyen t_s de l'ETC dans le MDB-Cont pour une vitesse de rotation du gros barreau de 90 rpm.

3.2.1.3. Comparaison au MDB-Cuv

Une ETC_{87Cuv} ayant une fraction volumique d'huile du lot 2 dispersée Φ égale à 87% a été réalisée dans le MDB-Cuv, en suivant le protocole classique décrit au paragraphe 2.1.1.2, afin de comparer les performances des mélangeurs MDB-Cuv et MDB-Cont. Le surfactant utilisé est le Triton X-405 concentré à 15.9% massique dans l'eau.

Au cours de cette émulsification dans le MDB-Cuv, des échantillons de l'ETC_{87Cuve} ont été prélevés aux temps d'émulsification de 300 s ; 540 s ; 1110 s et 3600 s. Dans ce mélangeur en Cuve, le temps d'émulsification (pris à 0 lorsque l'eau est ajoutée à l'huile) correspond au temps de séjour passé par les fluides dans le MDB-Cuv. Ce temps est donc l'équivalent en cuve du temps de séjour moyen t_s défini au paragraphe 3.1.2. La mesure de la TDG a été réalisée sur chaque prélèvement.

Sur la Figure 70 sont comparées les évolutions de d_m et de d_{32} en fonction de t_s entre le MDB-Cont et le MDB-Cuv. On constate alors que si les profils des évolutions de ces diamètres sont bien similaires, les cinétiques sont différentes. En effet nous pouvons admettre que dans le MDB-Cont, les diamètres d_m et d_{32} de la phase dispersée de l'ETC n'évoluent plus de façon conséquente à partir du temps $t_s \sim 700$ s. Au contraire dans le MDB-Cuv une telle stabilisation des diamètres n'est atteinte qu'après un temps $t_s \sim 2500$ s. Les phénomènes de rupture de goutte paraissent donc être plus rapides et/ou plus importants, dans le procédé continu que dans le discontinu.

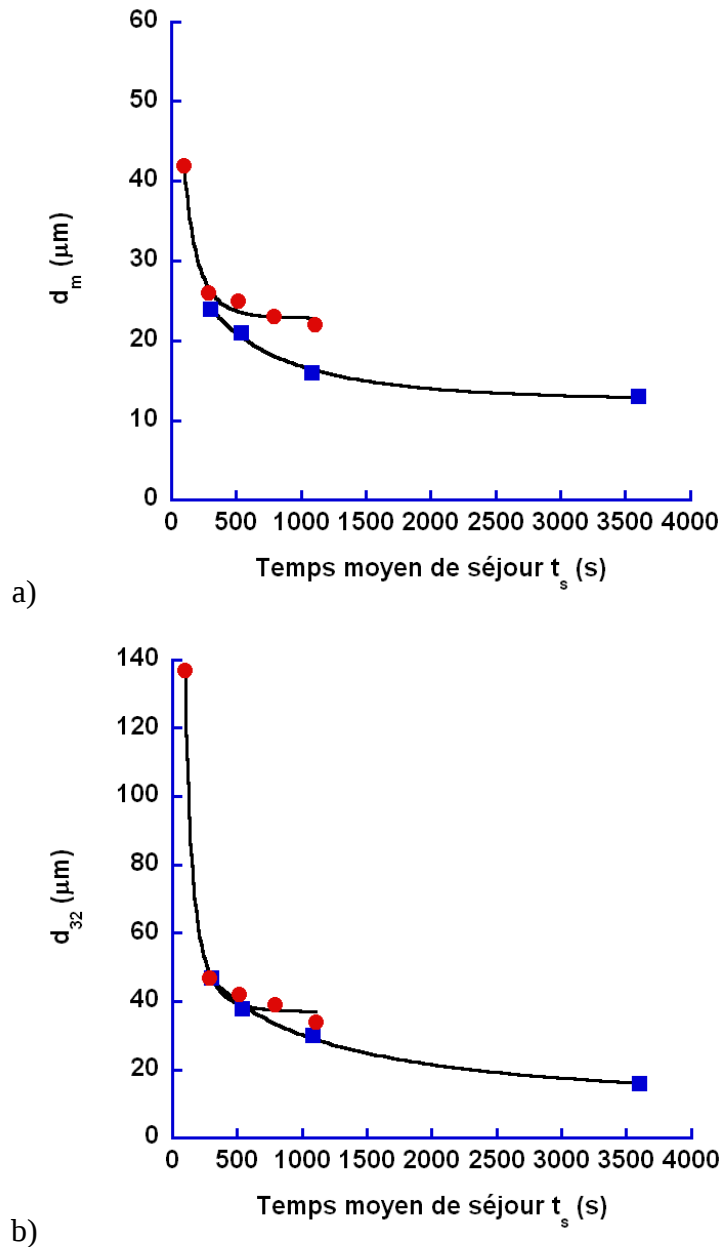


Figure 70 : Evolution des diamètres moyen (a) et de Sauter (b)) au cours de l'émulsification dans le MBD-Cont (symboles ronds) et dans le MDB-Cuv (symboles carrés).

Au Chapitre 2, nous avons montré que le régime d'émulsification dans le MDB est laminaire et qu'ainsi lors de la réalisation d'une ETC, les ruptures des gouttes sont dues aux forces visqueuses induites par l'ETC entourant ces gouttes (cf. paragraphe 1.4.1.2). Ainsi en régime continu, l'huile injectée est directement dispersée sous forme de gouttelettes sous l'action des forces visqueuses induites par l'ETC déjà présente dans le MDB-Cont (cf. paragraphe 3.2.2). Il n'y a donc plus de temps de macro-mélange mais un « affinage » instantané de l'émulsion « nouvelle » par l'ETC déjà en cours de formation. De ce fait, les diamètres finaux sont obtenus plus rapidement dans le MDB-Cont que dans le MDB-Cuv.

3.2.2. Evolution de la rhéologie et de la composition de l'ETC dans le MDB-Cont

3.2.2.1. Etude rhéologique

Sur les échantillons prélevés précédemment dans le mélangeur continu (MDB-Cont), une étude rhéologique a également été réalisée. La Figure 71 a) présente alors l'évolution de la viscosité en fonction du gradient de vitesse pour les ETC prélevées dans le MDB-Cont aux vannes 2 ; 4 ; 6 et 10. Comme montré Figure 66, les temps de séjour moyens correspondant sont $t_s = 96$ s ; 288 s ; 516 s et 1110 s. De la même manière, la Figure 71 b) montre l'évolution des modules visqueux G'' et élastique en fonction de la fréquence à ces mêmes temps t_s .

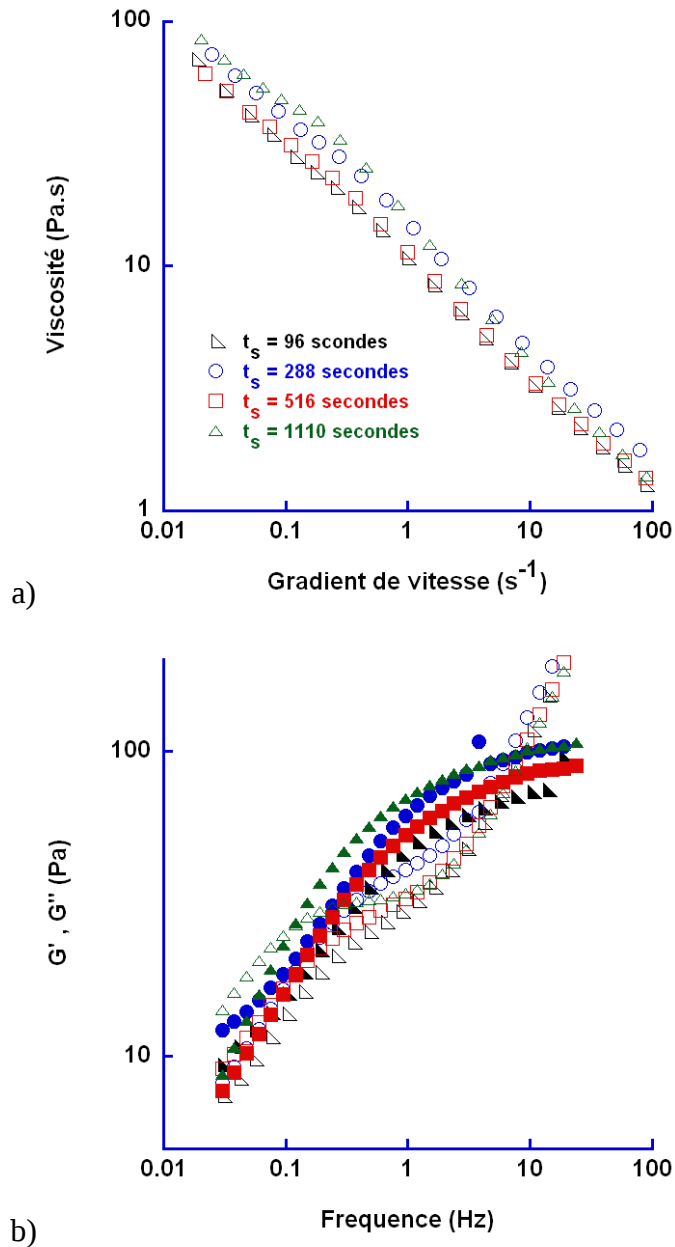


Figure 71 : a) Evolution de la viscosité de l'ETC en fonction du gradient de vitesse pour différents temps de séjour moyens t_s de l'ETC formulée dans le MDB-Cont. b) Evolution des modules visqueux G'' (symboles vides) et élastique G' (symboles pleins) en fonction de la fréquence pour différents temps de séjour moyens t_s de l'ETC formulée dans le MDB-Cont.

On constate Figure 71 a) que quelque soit le temps t_s , les valeurs des viscosités mesurées sont relativement proches sur toute la gamme de gradient de vitesse étudiée. Ce résultat peut paraître surprenant en particulier concernant les valeurs mesurées pour la viscosité des ETC prélevées au temps moyen $t_s = 96$ secondes. En effet la Figure 69 a) montre qu'à ce temps t_s , le diamètre moyen des gouttelettes de la phase dispersée sont supérieurs, à ceux mesurés aux temps suivants. De plus d'après la Figure 68 à ce temps t_s l'ETC est également fortement polydisperse contrairement à celles prélevées aux temps t_s supérieurs. Il serait donc légitime comme expliqué au paragraphe 1.3.2, de s'attendre à une valeur de la viscosité bien pour les ETC prélevées à la vanne n°2 (correspondant au temps $t_s = 96$ s) par rapport à celles des ETC prélevées aux vannes 4 ; 6 et 10 (correspondant respectivement aux

temps $t_s = 288$ s ; 516 s et 1110 s). Cette « anomalie » se retrouve également si l'on compare en Figure 71 a), les évolutions des modules élastiques de ces ETC. On constate en effet des valeurs similaires pour les valeurs de G' des ETC, prélevées aux temps de séjour moyens de 96 s et de 516 secondes.

Ce comportement a été vérifié pour des analyses sur différents échantillons. Les coefficients de consistance (m) et les indices de comportement (n) des lois de puissance équation (17), modélisant l'évolution de la viscosité des ETC (après le pseudo plateau) ainsi que les valeurs du plateau du module élastique (G_0') sont reportés dans le Tableau 10, pour les différents temps t_s considérés.

Tableau 10 : Valeurs du coefficient de consistance m , de l'indice de comportement n et du plateau du module élastique G_0' [Pa] des ETC prélevées aux différents temps de séjour moyens t_s [s] dans le MDB_Cont.

Temps de séjour moyen t_s [s]	96	288	516	1110
Coefficient de consistance m	10.5	14	11	16
Indice de comportement n	0.5	0.5	0.5	0.4
Plateau élastique G_0' [Pa]	71	101	86	102

Toutefois, ces relations entre taille des gouttes, polydispersité et viscosité présentées au paragraphe 1.3.2 ne sont valables que lorsque l'on compare des ETC ayant une composition strictement identique. Or, les densités et les viscosités des phases aqueuses et huileuses n'étant pas égales, et le moteur de l'écoulement des fluides dans le MDB-Cont étant la gravité, rien ne nous assure une répartition et une concentration homogène des fluides dans tout le mélangeur. Afin de vérifier cela, des échantillons prélevés aux temps $t_s = 96$ s ; 288 s ; 516 s et 1110 s ont été analysés à l'aide de la calorimétrie différentielle à balayage (DSC).

3.2.2.2. Evolution de la composition

La composition des ETC a donc été évaluée en différents points du MDB-Cuv, aux vannes n°2 ; 4 ; 6 et 10 par DSC. L'appareil utilisé à cet effet est un DSC Q100 commercialisé par TA Instruments. Chacune des analyses a été réalisée pour un échantillon d'ETC de masse comprise entre 11 et 15 mg, placé dans une capsule en aluminium. Ces capsules ont été pesées avant et après la mesure calorimétrique afin de s'assurer qu'aucune « perte » de matière ne s'était produite au cours de l'analyse. Chaque échantillon a été soumis à trois cycles de température. Chacun de ces cycles est composé d'une rampe de montée puis de descente en température de 1°C par minute allant de -30°C à 20°C. Nous nous sommes au

préalable assuré que sur cette gamme de température, seule la solution aqueuse a la capacité d'effectuer un changement d'état (cf. publication jointe en Annexe III pour le thermogramme de l'huile de ricin).

Un échantillon de cette solution aqueuse, contenant 15.9% massique de tensioactif, a alors été étudié par DSC et la chaleur latente de cristallisation mesurée est alors de 283 J.g^{-1} . Chaque échantillon d'émulsion a ensuite été analysé séparément, en suivant des cycles identiques. L'énergie et la chaleur latente de cristallisation ont alors été déterminées pour chacun d'eux à partir des thermogrammes obtenus via le logiciel Thermal Analysis de TA Instruments. Les thermogrammes obtenus sont identiques à celui présenté Figure 72.

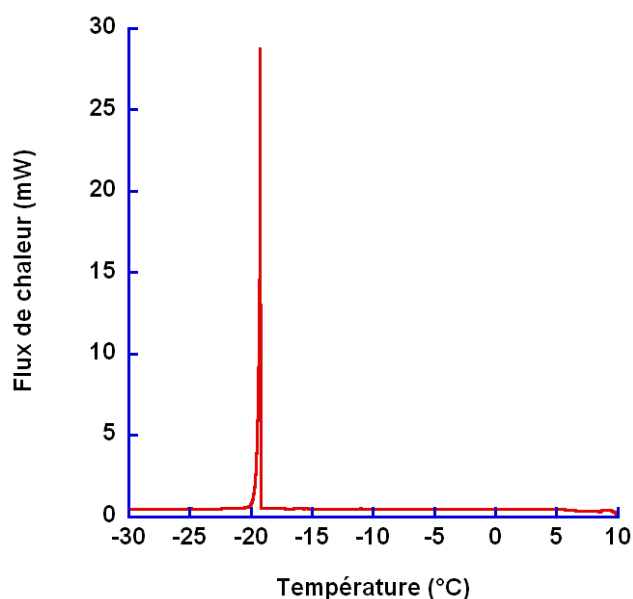


Figure 72 : Thermogramme obtenu lors du refroidissement de l'échantillon d'émulsion prélevé dans le procédé continu, en fin de mélange, pour un temps de séjour de moyen 1110 secondes (sortie 10).

Connaissant alors la chaleur latente de cristallisation $L_{aq} [\text{J.g}^{-1}]$ de la solution aqueuse (contenant 15.9% massique de Triton X-405) et, l'énergie libérée $H_{ETC} [\text{J}]$ lors de la cristallisation de l'eau contenue dans l'ETC, la masse d'eau $m [\text{g}]$ présente dans chacun des échantillons a pu être déterminée [194] :

$$m = \frac{H_{ETC}}{L_{aq}} \quad (52)$$

Il est également possible, connaissant la chaleur latente $L_{ETC} [\text{J.g}^{-1}]$ libérée par la solution aqueuse présente dans l'ETC, de déterminer directement le pourcentage massique de solution aqueuse et donc la concentration massique d'huile de ricin Φ_w dispersée dans chacun des échantillons [195] :

$$\Phi_w = 1 - \frac{L_{ETC}}{L_{aq}} \quad (53)$$

Le Tableau 11 présente alors les valeurs des chaleurs latentes libérées par la solution aqueuse présente dans les ETC, ainsi que les Φ_w déterminés d'après l'équation (53) sur les échantillons à chacun des temps t_s étudiés.

Tableau 11 : Valeurs des chaleurs latentes L_{ETC} [J.g⁻¹] libérées lors de la cristallisation de l'ETC et évolution de la concentration massique Φ_w [%] en huile en fonction du temps de séjour moyen t_s [s] dans le MDB-Cont.

t_s [s]	L_{ETC} [J.g ⁻¹]	Φ_w [%]
96	29	90
288	30	89
516	46	84
1110	37	87

Les correspondances entre temps de séjour moyen t_s et positions du fluide dans le MDB-Cont est donnée Figure 66. On constate alors que les fractions massiques (donc également volumiques) en phase aqueuse et en huile ne sont pas homogènes tout au long du MDB-Cont et que ces variations pourraient expliquer les « anomalies » observées lors de l'étude rhéologique. En effet, dans la partie supérieure du mélangeur, l'ETC est d'après le Tableau 11 plus concentrée en phase dispersée que dans la partie médiane. Ceci explique alors le fait que bien que le diamètre moyen de la TDG de l'ETC prélevée à $t_s = 96$ secondes soit nettement supérieur à celui de l'ETC prélevée à $t_s = 516$ secondes (Figure 69 a)), les propriétés rhéologiques de ces deux émulsions soient sensiblement équivalentes comme montré Figure 71. En effet l'augmentation de la fraction volumique²⁰ de la phase dispersée Φ d'une ETC a pour effet d'augmenter sa viscosité (paragraphe 1.2.2.1). De ce fait, dans la partie médiane du mélangeur, la fraction Φ étant la moins importante, la viscosité de l'ETC sera équivalente, voir même légèrement inférieure, à celles des ETC prélevées à des temps t_s plus court.

Afin d'expliquer cette relative inhomogénéité de Φ le long de la conduite du MDB-Cont nous proposons le raisonnement suivant. Dans le MDB-Cont la circulation des fluides est gravitaire et la solution aqueuse est quelque 1000 fois moins visqueuse que l'huile de ricin du lot 2. Ainsi, dans la partie supérieure du MDB-Cont, l'ETC étant relativement

²⁰ On peut considérer en première approximation, la densité de l'huile utilisée (= 0.990) étant relativement proche de celle de la solution aqueuse (~1) que la fraction volumique d'huile Φ est égale à la fraction massique Φ_w à ± 0.01 près.

grossière, l'eau injectée parvient en moyenne à descendre plus rapidement que l'huile se créant des chemins privilégiés entre les gouttes dispersées. Ceci entraîne une concentration plus importante en solution aqueuse dans la zone médiane par rapport à celle de la zone supérieure du mélangeur. Puis, cette solution aqueuse doit probablement se « répartir », dans la partie inférieure du mélangeur, afin d'homogénéiser l'épaisseur du film qu'elle forme entre les gouttes d'huile dispersées (cf. Figure 2).

3.3. Etude énergétique

A la section 3.2 l'ETC réalisée dans le MDB-Cont est caractérisée au cours de sa formation, et est comparée à une ETC identique produite dans le MDB-Cuv. Dans cette section nous nous consacrerons à l'aspect énergétique.

L'étude énergétique a été menée par l'intermédiaire de la mesure, via le capteur de force de la force, cédée au fluide au cours de l'émulsification dans le MDB-Cont comme cela est décrit au paragraphe 3.1.1.2. Cette étude démarre au début de l'expérimentation au temps $t = 0$ s lorsque les fluides entrent en contact avec la partie inférieure des barreaux, et s'achève une fois l'alimentation du MDB-Cont arrêté après que le régime stationnaire ait été atteint.

3.3.1. Mise en évidence des différents régimes

L'évolution de la puissance tout au long de l'expérimentation a été déterminée via le capteur de force et les relations (25) et (26) présentées paragraphe 2.1.1.2. L'évolution de cette puissance au cours du temps d'expérimentation t défini au paragraphe 3.1.2, est reportée sur la Figure 73. L'analyse de ces courbes de puissance combinée aux observations expérimentales permet alors de faire apparaître et de décrire les différentes étapes du mélange, conduisant suivant le protocole décrit au paragraphe 3.1.1.5, à la production continue et régulière d'ETC d'huile visqueuse dans l'eau.

Ainsi, avant le début de l'expérimentation, la vanne en sortie du mélangeur est en position fermée et, le gros barreau est d'ores et déjà en rotation à la vitesse Ω sélectionnée de 90 rpm. Les fluides alimentent quant à eux le MDB-Cuv de manière continue comme cela est décrit au paragraphe 3.1.1.4.

Puis la **phase de démarrage** débute en même temps que l'expérimentation au temps $t = 0$, lorsque les phases eau et huile entrent en contact avec les extrémités inférieures des barreaux. Il s'ensuit Figure 73 b) une augmentation de la puissance nécessaire afin de maintenir la vitesse de rotation du gros barreau constante. Cette augmentation est due à la

hausse du niveau des fluides dans le mélangeur, et donc à l'augmentation du volume de fluide à agiter. Durant les premiers instants de la phase de démarrage, les phases eau et huile sont clairement identifiables et aucune n'est vraiment dispersée dans l'autre. On observe ensuite au temps $t = t_M \sim 150$ s correspondant au point M Figure 73 b), une diminution de la puissance P fournie aux fluides. On constate après, entre les points M et E Figure 73 b), une relative stabilisation de P , en dépit du fait que le niveau des fluides continue d'augmenter dans le MDB-Cont. Durant cette période comprise entre t_M et t_E , l'huile va être incorporée dans la phase aqueuse sous forme de grosses gouttelettes. C'est le macro-mélange déjà observé à la Figure 53 b) lors de la réalisation d'ETC dans le MDB-Cuv. Lors de cette phase de démarrage, le MDB-Cont est assimilable à un émulsionneur en cuve avec remplissage.

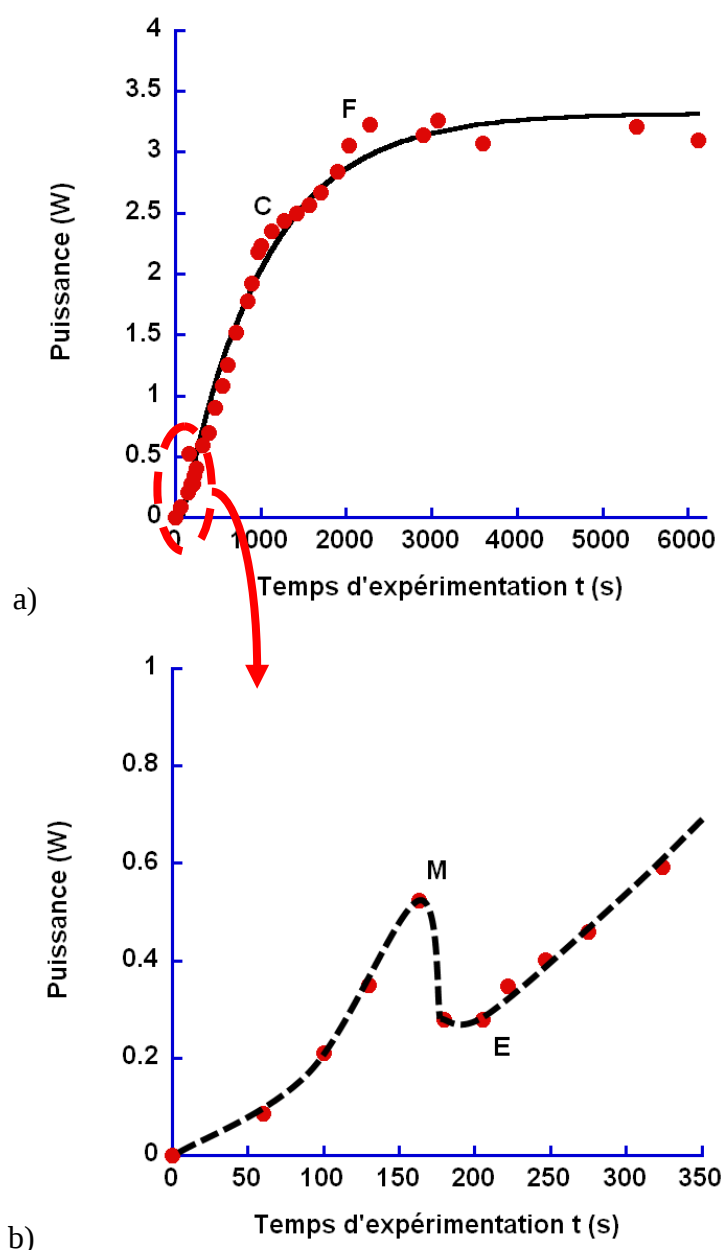


Figure 73 : a) Evolution de la puissance fournie aux fluides lors de l'expérimentation conduisant à la production d'ETC dans le MDB-Cont, avec une vitesse de rotation du gros barreau de 90 rpm. Le point C correspond à l'instauration du régime continu. Le point F représente quant à lui l'établissement du régime stationnaire. b) Zoom sur les premiers temps du mélange, avant que le régime continu ne soit instauré. Les points M et E symbolisent respectivement le début et la fin du macro-mélange.

A la fin du macro-mélange, au temps $t_E \sim 200$ s (point E Figure 73 b)), une première ETC est formée. A partir de cet instant, les phénomènes de rupture des gouttes d'huile de l'ETC formée vont avoir lieu, entraînant une diminution des diamètres moyens et une augmentation de la viscosité accompagnée d'une augmentation de la puissance P fournie, comme expliqué aux sections 2.4 et 2.6. Cette augmentation de la puissance entre les points E et C Figure 73 est d'autant plus importante dans le MDB-Cont, que la cuve ne cesse de se remplir. A partir de cet instant t_E l'huile et l'eau sont alors continuellement injectées dans un milieu déjà émulsionné. L'huile est alors rapidement fractionnée par l'émulsion environnante, et la solution aqueuse alimente elle la phase continue.

Au temps $t_C \sim 1000$ s correspondant au point C Figure 73 a), le MDB-Cont est complètement rempli, la vanne de sortie Figure 63 b) est ouverte et, le **régime continu** est instauré. Ceci génère Figure 73 a) une légère perturbation au niveau de l'évolution de la puissance P dans les quelques instants suivant ce temps t_C . Cette perturbation est liée au fait que l'ouverture de la vanne en sortie est ajustée manuellement pour que le débit en sortie du mélangeur soit égal aux débits des fluides entrant. Cet ajustement dure quelques 200 secondes. On constate néanmoins Figure 73 a) que même une fois cet ajustement effectué, la puissance fournie ne cesse d'augmenter jusqu'au point F. Cette augmentation de P s'effectue cette fois alors que le volume de fluide traversant le mélangeur est maintenu constant. Cette augmentation est alors uniquement due à l'affinage général de l'ETC, i.e. à la diminution de la TDG dispersées en tout point du mélangeur. Cette diminution de la taille des gouttes entraîne alors une augmentation de la viscosité provoquant une résistance plus grande au mouvement initié par la rotation du gros barreau. Ce qui nécessite une augmentation de la puissance à fournir afin de maintenir la vitesse de rotation Ω constante. Pour vérifier cela, une mesure de l'évolution de la viscosité a été effectuée sur une ETC prélevée en sortie du MDB-Cont aux premiers instants du régime continu puis, sur une ETC obtenue en sortie après stabilisation de la puissance. On constate alors Figure 74, qu'il y a effectivement bien une augmentation de cette viscosité et donc un affinage de l'émulsion dans le mélangeur dans les premiers instants du régime continu entre les temps t_C et t_F (points C et F Figure 73 a)).

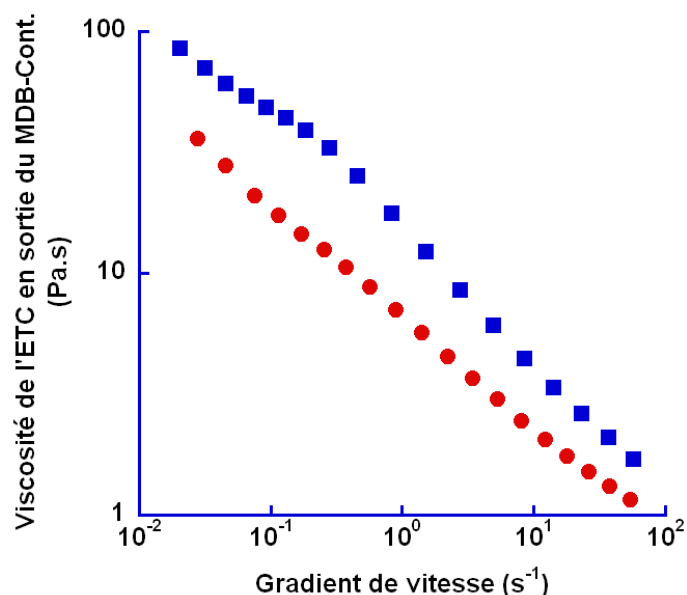


Figure 74 : Evolution de la viscosité en fonction du gradient de vitesse pour une ETC obtenue en sortie du MDB-Cont aux premiers instants du régime continu (symboles ronds) puis une fois le régime stationnaire atteint (symboles carrés).

Enfin à partir du point F Figure 73 a) *i.e.* pour $t > t_F$, la puissance P n'évolue que faiblement, jusqu'à cesser d'augmenter pour se maintenir constante au temps $t \sim 4500$ s ($< 1h30$). Le **régime stationnaire** est atteint. Ceci signifie qu'en un point donné du mélangeur, les caractéristiques de l'ETC (rhéologie et TDG) cessent d'évoluer (aux incertitudes près). Le Tableau 12, dans lequel sont comparées les diamètres moyens et de Sauter des ETC déterminées une fois le régime stationnaire établi, aux temps de séjour moyens $t_s = 288 ; 516 ; 1110$ secondes, à une heure d'intervalle rend compte de cette stabilité. La différence entre temps d'expérimentation t et temps de séjour moyen t_s est donnée au paragraphe 3.1.2.

Au total, entre le démarrage de l'émulsification dans le MDB-Cont et l'obtention du régime stationnaire il se sera écoulé environ 4500 secondes. Parmi ces 4500 secondes, 1500 s constituent le temps de remplissage du mélangeur. Alors, 3000 secondes de mélange en continu sont donc nécessaires à l'obtention du régime stationnaire à partir duquel, en sortie du MDB-Cont, les caractéristiques (TDG et rhéologie) cessent d'évoluer.

Tableau 12 : Comparaison des diamètres moyens et de Sauter des ETC prélevées dans le MDB-Cont alors que le régime stationnaire est établie ($t > t_F$) aux temps moyens de séjour $t_s = 288 ; 516 ; 1110$ secondes, à une heure d'intervalle.

Temps moyen de séjour	288		516		1110	
Date du prélèvement	$t > t_F$	1 heure après	$t > t_F$	1 heure après	$t > t_F$	1 heure après
Diamètre moyen [μm]	26	26	25	24	22	23
Diamètre de Sauter [μm]	47	45	42	38	33	33

Le MDB-Cont permet, comme nous venons de le montrer, de réaliser des ETC dont les caractéristiques restent stables au cours de la production. Cette production uniforme n'étant toutefois atteinte, qu'environ une heure et demie après le début de l'injection des fluides dans le mélangeur.

Il nous reste à présent à quantifier le coût énergétique d'une telle production continue, en le comparant à celui engendré lors de la formulation d'une ETC_{87Cuv}, de composition identique, réalisée dans le MDB-Cuv.

3.3.2. Comparaison au MDB-Cuv

Comme nous venons de le montrer par l'analyse de la Figure 73 a), une fois le régime stationnaire établi la puissance P cédée aux fluides lors de la formation de l'ETC_{87Cont} dans le MDB-Cont reste stable. Sa valeur est alors d'environ 3.1 Watt. Connaissant P et le débit volumique de production $\dot{V}$ [$\text{m}^3.\text{s}^{-1}$], il est possible via l'équation (54) de déterminer la densité volumique d'énergie E_{Vc} [$\text{J}.\text{m}^3$] cédée aux fluides par le MDB-Cont [136].

$$E_{Vc} = \frac{P}{\dot{V}} \quad (54)$$

Lors de la réalisation de l'ETC_{87Cuv} (cf. paragraphe 3.2.1.3), l'évolution de la puissance fournie lors de l'émulsification a été déterminée. Cette évolution est reportée Figure 75. Ainsi, à partir de l'équation (55) détaillée au paragraphe 2.6.1.1, il est possible d'approximer la densité volumique d'énergie E_{Vc} [$\text{J}.\text{m}^3$] cédée aux fluides dans le MDB-Cuv après 18.5 minutes de mélange, ce qui correspond au temps de séjours moyen t_s des fluides dans la zone d'émulsification du MDB-Cont (cf. paragraphe 3.1.2).

$$E_V(t) = \frac{P_s(t - t_m) - \frac{P_m - P_s}{k} (\exp[-k(t - t_m)] - 1)}{V} \quad (55)$$

Avec P_e [W] la puissance en fin d'émulsification ($P_e = 2.6$ W) ; P_m [W] la valeur de la puissance initiale ($P_m = 0.37$ W) ; k [s] la constante cinétique ($k = 0.012$ s) ; t_m [s] le temps de macro-mélange ($t_m = 10$ s) ; V [m³] le volume total de fluide ($V = 455 \times 10^{-6}$ m³) ; t [s] le temps d'émulsification considéré ($t = 1110$ s soit 18.5 minutes).

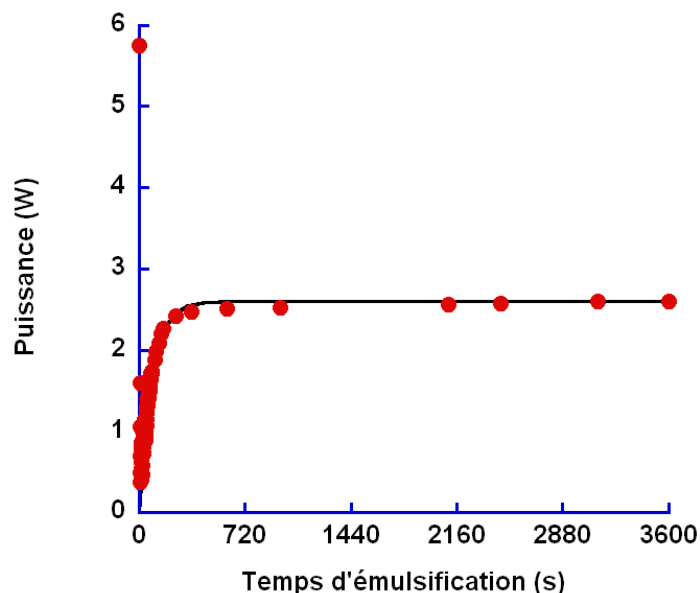


Figure 75 : Evolution de la puissance fournie aux fluides lors de la réalisation de l'ETC_{87Cuvé} dans le MDB-Cuv. La courbe continue a été modélisée en utilisant l'équation (55).

Les valeurs des densités volumiques d'énergie apportées aux fluides, par chacun de ces mélangeurs (cuve et continu), au cours de la réalisation de l'ETC, sont reportées dans le Tableau 13.

Tableau 13 : Comparaison des densités volumiques d'énergie fournies aux fluides au cours de la réalisation d'une ETC, de composition et de temps de séjour moyen identiques, dans chacun des deux procédés cuve (MDB-Cuv) et continu (MDB-Cont).

Procédé	Cuve (MDB-Cuv)	Continu (MDB-Cont)
Densité volumique d'énergie [$\times 10^6$ J.m ⁻³]	6	3

On constate que la densité volumique d'énergie fournie aux fluides lors de l'émulsification est deux fois plus importante dans le procédé cuve que dans le MDB-Cont. Ceci peut s'expliquer par le fait que le diamètre moyen de la TDG de l'ETC formulée en cuve est quel que soit le temps de mélange, inférieur à celui de l'ETC produite en continu. Si bien qu'en fin d'émulsification (pour $t_s = 1110$ s), cette différence est de 10 μ m (cf. Figure 70). Comme le montre la Figure 76, en raison de cette différence la viscosité de l'ETC formulée dans le MDB-Cuv, est supérieure à celle de l'ETC formulée dans le MDB-Cont.

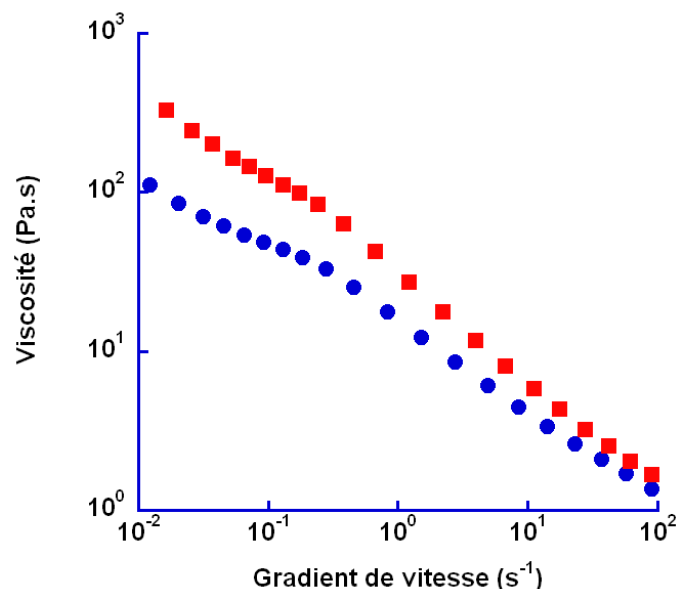


Figure 76 : Comparaison de l'évolution des viscosités entre l'ETC formulée dans le MDB-Cuv et celle formulée dans le MDB-Cont après 1110 secondes de mélange.

Cette différence entre les TDG dans les deux mélangeurs peut être expliquée en partie par l'existence d'une zone de fort cisaillement supplémentaire dans le mélangeur en cuve. Cette zone se situe entre la partie inférieure du gros barreau et le fond de la cuve où l'entrefer est de ~2 mm (cf. Figure 29 c)). Il faut ajouter à cela un régime d'écoulement différent dans chacun des mélangeurs. En effet, dans le MDB-Cuv, on constate des « effets 3D », caractérisés par la formation d'une vague permanente dans la zone représentée en bleu sur la Figure 77 a). Dans le procédé continu ces effets ne sont observés lors de l'émulsification, que sur la partie supérieure du mélangeur comme le montre la Figure 77 b). Un autre facteur qui peut expliquer sur les différences constatées entre les TDG des ETC_{87Cuve} et des ETC_{87Cont}, est la différence entre les diamètres de leurs éléments constitutifs, qui sont plus petit dans le cas du MDB-Cont. Effectivement, à vitesse de rotation Ω constante, un plus grand diamètre impliquera une vitesse plus grande donc un cisaillement plus important, les entrefers étant de même largeur.

Les différences constatées entre les ETC réalisées en cuve et en continu sont donc principalement liées aux transformations géométriques nécessaires, effectués sur le MDB, pour passer d'un mode de fonctionnement discontinu à un mode continu. Néanmoins l'énergie nécessaire à la réalisation d'ETC dans le MDB-Cont reste très faible. Et le mode continu permet d'imaginer l'intégration du procédé dans une chaîne de production d'ETC, en supprimant les étapes de vidange et de nettoyage des cuves. La quantité de volume produit pourra alors être bien plus importante pour un coût énergétique moindre en comparaison à un procédé cuve. Le transfert cuve – continu du MDB est donc bel et bien un succès pour la réalisation d'ETC d'huiles visqueuses dans l'eau.

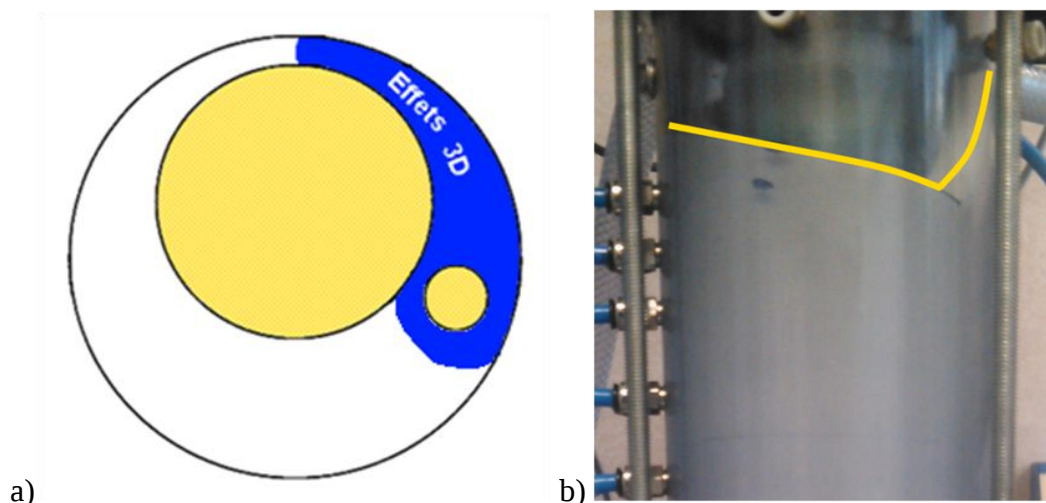


Figure 77 : a) Schéma représentatif de la localisation de la zone de formation de la vague dans le mélangeur entraînant des « effets 3D ». b) Mise en évidence des « effets 3D » au niveau de l'interface fluide / air lors de la formation de l'ETC dans le MDB-Cont.

3.4. Bilan sur le MDB-Cont

Les différentes étapes conduisant à une production continue et uniforme de l'ETC ont été déterminées. Ainsi, au cours de la **phase de démarrage**, la vanne en sortie du mélangeur est en position fermée, le gros barreau est en rotation à la vitesse sélectionnée et les fluides alimentent le MDB-Cuv aux débits choisis. Dans les premiers temps du mélange, les phases eau et huile sont clairement identifiables et aucune n'est dispersée dans l'autre. Puis, le **macro-mélange** s'effectue. L'huile va alors être incorporée dans la phase aqueuse sous forme de grosses gouttelettes. A la fin du macro-mélange une première ETC est formée. A partir de cet instant par analogie à l'émulsification dans le MDB-Cuv, les phénomènes de rupture vont avoir lieu entraînant une diminution des diamètres moyens. Lorsque la cuve du MDB-Cont est remplie, la vanne de sortie est basculée en position ouverte, le **régime continu** est établi. L'affinage général de l'ETC se poursuit jusqu'à ce que les caractéristiques de l'ETC (rhéologie et TDG) cessent d'évoluer au cours du temps. Le **régime stationnaire** est alors atteint assurant une production continue et uniforme de l'ETC.

Malgré des différences notables entre les deux mélangeurs à deux barreaux (absence ou présence de cisaillement en fond de cuve, diamètres différents des éléments constitutifs etc.), le transfert du MDB pour produire des ETC d'un mode cuve en un mode continu est un succès. La fraction volumique de la phase dispersée atteignable n'a pas été altérée et, les TDG des ETC obtenues restent d'un ordre de grandeur identique à celles formulées en cuve tout en ayant une polydispersité relativement faible. De plus, le passage du mode cuve au mode continu n'a pas altéré les performances énergétiques du MDB, et permet de produire un

volume d'ETC plus important, pour un coût énergétique moindre en comparaison à un procédé cuve.

Le succès de ce transfert permet donc une ouverture plus facile du MDB au monde industriel, en limitant les coûts liés aux temps de nettoyage et de remplissage de la cuve mais aussi, en assurant une production uniforme en sortie de mélangeur de l'ETC formulée. Cet intensification est également un pas de plus vers l'objectif de réalisation continu, d'ETC de pétroles bruts lourds dans eau en conduite, afin de favoriser leur extraction. Bien entendu des études et des améliorations supplémentaires seront encore à réaliser, sur le prototype actuellement en place à l'Université de Pau et des Pays de l'Adour, avant d'envisager l'implantation sur site du MDB-Cont. Mais, ces résultats positifs ne peuvent qu'encourager le développement de ce mélangeur.

4. Utilisation « classique » du MDB-Cuv pour la réalisation d'ETC

4.1. Contexte

Dans le cadre d'un travail de thèse, une équipe de l'Institut des Sciences Moléculaires (ISM) de l'Université de Bordeaux 1 cherche à obtenir des émulsions concentrées d'un sous produit végétal issu de l'industrie en vue de le valoriser dans le domaine des matériaux. Pour des raisons de dépôt de brevet en cours, nous ne pourrions pas nommer ce sous produit industriel de type aqueux que nous nommerons donc « sous-produit » noté SP par la suite. L'objectif est donc de réaliser des émulsions les plus concentrées possibles d'une huile naturelle dans SP. L'huile choisie par la doctorante Claire Forgacz est de l'huile de ricin mais, pour des raisons liées à la réaction chimique avec SP, cette huile sera de l'huile de ricin raffinée. Ce raffinage se décompose en quatre étapes : dégommeage (élimination des phospholipides) ; neutralisation (élimination des acides gras libres) ; décolorisation (élimination des derniers pigments) ; désodorisation (élimination des volatils) [196].

Avant de faire appel au MDB-Cuv, des mélangeurs de types Ultra-Turrax et seringue ont été utilisés par la doctorante afin de réaliser des émulsions concentrées. Quels que soient la méthode et le matériel utilisés, la fraction volumique Φ en huile de ricin dispersée dans SP n'a jamais excédé les 55 %. L'émulsion la plus concentrée pour laquelle $\Phi = 55\%$, ayant été obtenue par cisaillement au moyen du mélangeur représenté sur la Figure 78. Ce mélangeur est constitué de seringues de 50 mL connectées entre elles par un tube en nylon d'une longueur de 20 mm. Les phases huile et SP sont placées dans l'une des seringues et, l'émulsion se forme lors des passages successifs des fluides à travers le tube [197]. Les pistons des seringues sont entraînés par la rotation d'un moteur dont la fréquence est ajustable. Toutefois, au vu du volume disponible dans les seringues, ce dispositif ne permet pas la production d'une grande quantité d'émulsion, et au-delà d'une fraction Φ de 55%, une émulsion inverse SP dans huile est obtenue. La fraction volumique d'empilement maximale

Φ_m ($\sim 68\% - 71\%$ cf. paragraphe 2.4.2.3) n'étant pas dépassée, les émulsions ainsi obtenues sont des émulsions intermédiaires (cf. paragraphe 1.2.2.2).

Le challenge est alors de dépasser cette limite de 55 % volumique en utilisant le MDB-Cuv comme émulsionneur et d'essayer d'obtenir des émulsions très concentrées (ETC).

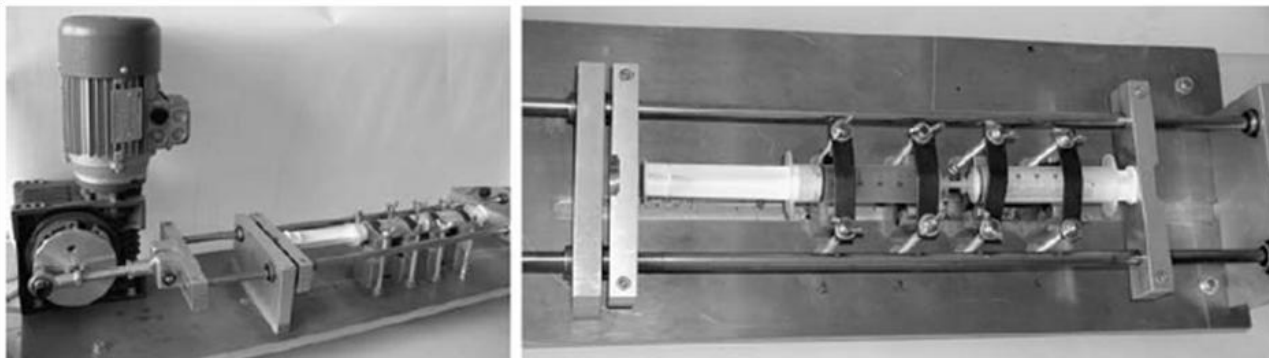


Figure 78 : Photo du mélangeur « seringue » utilisé à l'ISM [197] afin d'obtenir des émulsions contenant 60% massique d'huile de ricin raffinée dans la solution SP.

4.2. Etude de faisabilité d'une ETC de façon « directe » dans le MDB-Cuv

4.2.1. Composition et viscosité des phases en présence

La phase huileuse est donc constituée de l'huile de ricin raffinée. La phase aqueuse est composée du SP auquel a été mélangé un tensioactif. Ce tensioactif est le cremophor EL produit par Acros organics. Ce tensioactif non-ionique sélectionné par la doctorante Claire Forgacz, est obtenu à partir d'huile de ricin polyéthoxylée [198] (HLB = 13 ; CMC = 0.01 % [199]). Les mesures de viscosité en fonction du gradient de vitesses ont été réalisées sur ces deux fluides comme décrit au paragraphe 2.1.3.1.

On constate alors Figure 79 que la phase huileuse est newtonienne, avec une viscosité égale à 1 Pa.s. La phase aqueuse est quant-à elle rhéofluidifiante et son comportement peut se modéliser par une loi de puissance (56) dans la gamme de cisaillement étudiée.

$$\eta = 1.41\dot{\gamma}^{0.90-1} \quad (56)$$

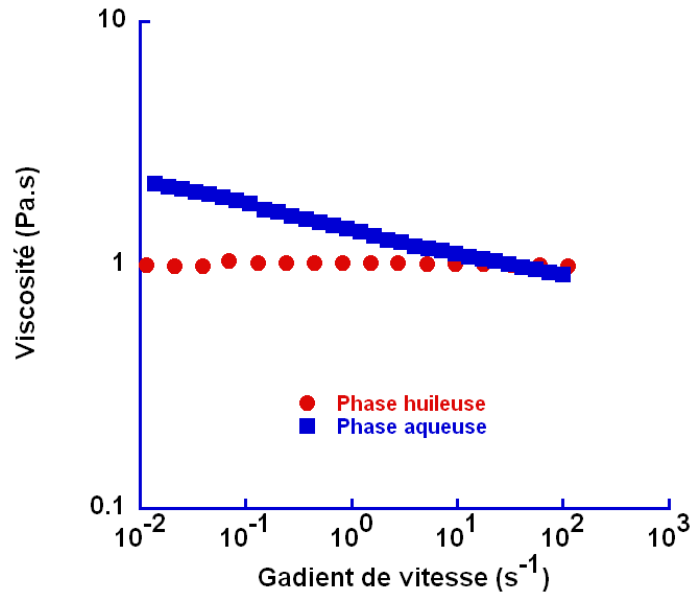


Figure 79 : Evolution des viscosités des phases aqueuse (carrés) et huileuse (ronds) en fonction du gradient de vitesse.

Nous allons à présent déterminer la faisabilité de production d'une ETC huile de ricin raffinée dans le SP de façon directe (cf. paragraphe 2.7.2).

4.2.2. Position sur le diagramme de faisabilité

A partir des mesures de viscosité (Figure 79), la viscosité de la phase qui sera celle à disperser (l'huile de ricin) a été déterminé comme $\eta_d = 1$ Pa.s. Puis, aux vitesses de rotation du gros barreau Ω classiquement utilisées dans cette thèse, à savoir 60 ; 90 et 120 rpm les gradients de vitesses moyens dans le MDB-Cuv sont respectivement de $54 s^{-1}$; $81 s^{-1}$ et $107 s^{-1}$ (équation 36). Il est alors possible de déterminer la viscosité moyenne de la phase continue (la phase aqueuse) pour chacun de ces gradients de vitesse à partir de l'équation (55) : $\eta_c = 0.95$; 0.91 et 0.88 Pa.s pour $\Omega = 60$; 90 et 120 rpm. Le rapport des viscosités p de la phase dispersée sur la phase continue peut à présent être calculé pour les trois vitesses de rotation. Nous obtenons ainsi $p = 1.05$; 1.01 et 1.14 pour $\Omega = 60$; 90 et 120 rpm respectivement.

Malheureusement la tension de surface n'a pu être déterminée avec la méthode de la goutte pendante décrite au paragraphe 2.1.3.3. En effet la goutte de sous produit dans l'huile n'a pas pu être obtenue, et ce SP étant opaque une goutte montante d'huile formée à l'intérieur n'est pas visible pour la caméra qui équipe le tensiomètre. Toutefois, la zone de localisation de cette composition, sur le diagramme de faisabilité décrit à la section 2.7 a pu être établie connaissant les valeurs de p . Cette zone correspond à la zone quadrillée de la Figure 80.

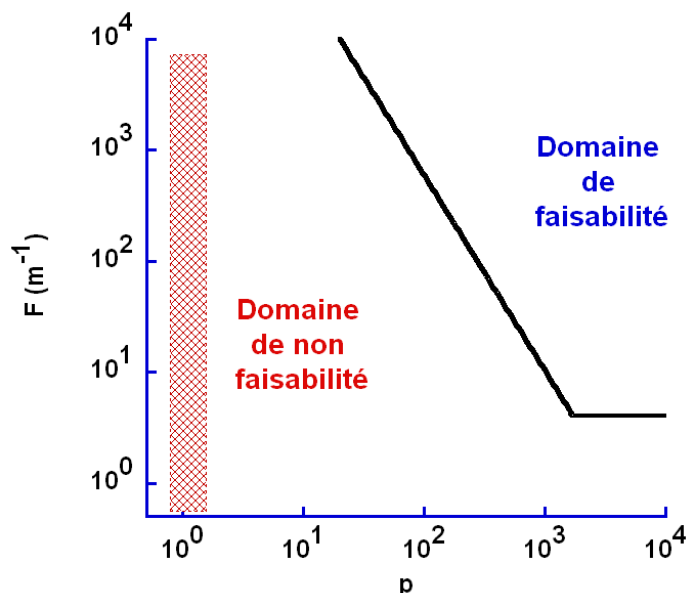


Figure 80 : Représentation de la zone correspondant à la réalisation d'une ETC d'huile de ricin dans la solution aqueuse sur le diagramme de faisabilité (zone quadrillée) pour des vitesses de rotation du gros barreau de 60 ; 90 et 120 rpm.

Au vu de la position de cette zone sur le diagramme de faisabilité, il semblerait que réaliser de façon directe, suivant le protocole décrit au paragraphe 2.1.1.2.2 une ETC contenant une fraction Φ de 91% dans la solution de SP ne soit pas réalisable dans le MDB-Cuv. Nous avons tout de même pris soin de vérifier cette non-faisabilité pour des vitesses de rotation du gros barreau de 60 rpm ; 90 rpm et 120 rpm. L'ETC n'ayant pas pu être réalisée, quelle que soit Ω , il nous a fallu envisager un autre protocole d'émulsification.

4.3. Réalisation de l'émulsion concentrée

4.3.1. Protocole utilisé

Comme expliqué au paragraphe 4.2.2 la viscosité des phases en présence ne nous permet pas d'obtenir une ETC de façon directe dans le MDB-Cuv.

Nous allons alors dans cette partie, étudier la possibilité d'obtenir une ETC huile de ricin raffinée dans SP de façon plus classique, c'est à dire par incorporation progressive de la phase dispersée.

4.3.1.1. Sélection de la vitesse de rotation du gros barreau.

En premier lieu, il nous a fallu déterminer une vitesse de rotation Ω du gros barreau. L'application envisagée par la suite afin de valoriser le SP nécessite une émulsion la plus fine,

la plus monodisperse et la plus stable possible. Cette vitesse Ω devra donc être **relativement élevée**. D'un autre côté comme représenté Figure 81 lors de l'obtention d'une ETC en cuve agitée, par incorporation progressive de la phase dispersée, l'augmentation de la vitesse Ω de l'agitateur tend généralement²¹ à favoriser l'inversion [201, 203] (i.e. à abaisser la valeur de la fraction volumique de phase dispersée à laquelle se produit l'inversion). Or nous cherchons à obtenir une émulsion la plus concentrée possible, c'est-à-dire à repousser au maximum la quantité volumique de phase dispersée à introduire, avant que ne se produise l'inversion. La vitesse de rotation Ω devra donc être **relativement faible**. Ainsi, pour espérer obtenir une émulsion suffisamment fine et la plus concentrée possible, nous avons opté pour une vitesse Ω de 90 rpm.

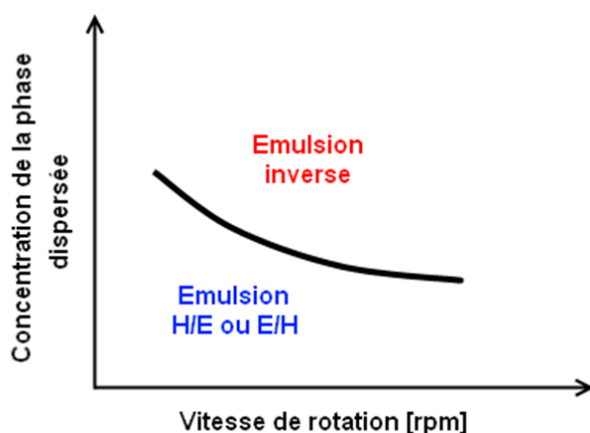


Figure 81 : Représentation graphique schématisant de l'évolution de la frontière d'inversion au cours de la réalisation, par incorporation progressive de la phase dispersée, d'une émulsion en fonction de la vitesse de rotation de l'agitateur.

4.3.1.2. Mode opératoire

Une masse de 122 grammes de solution aqueuse est tout d'abord introduite dans le MDB-Cuv puis, le gros barreau est mis en route à la vitesse Ω de 90 rpm. Une masse de 100 grammes d'huile de ricin raffinée est ensuite introduite d'un seul coup. Les volumes correspondant à chacune des phases étant relativement proches, la loi de Bancroft est vérifiée. La phase continue est donc celle dans laquelle le tensioactif se dissout le mieux [22], c'est-à-dire ici la phase aqueuse i.e. le « sous produit ». Une émulsion huile dans SP contenant $\sim \Phi = 45$ % volumique d'huile est ainsi obtenue.

²¹ Ceci est particulièrement vrai tant que les vitesses de rotation du mobile restent typiquement inférieures à quelques milliers de rpm. Au-delà, modifier la vitesse de rotation n'aura que très peu d'effet sur la frontière d'inversion [200-201]. Un effet inverse aux vitesses très élevées pourra même être observé : la valeur de la concentration de phase dispersée à laquelle se produit l'inversion augmentera alors avec la vitesse de rotation [202].

Après environ 20 minutes de mélange, de l'huile de ricin raffinée est rajoutée dans le système au moyen d'un pousse seringue à un débit volumique de 36 mL.h^{-1} . Quant aux concentrations en tensioactif, les concentrations habituellement utilisées par la doctorante seront conservées. Ces concentrations sont de 4 % et 8 % massique de cremophor EL dans le SP.

4.3.2. Résultats obtenus

4.3.2.1. Fraction volumique maximale en phase dispersée atteinte

Différentes émulsions ont été réalisées en respectant le protocole décrit au paragraphe 4.3.1.2. Les paramètres variables étant la concentration en tensioactif présent dans la phase aqueuse (4 ou 8 % massique), et le volume d'huile injecté dans le MDB-Cuv. Les principaux résultats concernant ces émulsifications sont résumés dans le Tableau 14.

Tableau 14 : Type d'émulsion obtenue et en fonction de la fraction volumique d'huile et de la concentration massique en tensioactif présent dans la phase aqueuse.

Référence de l'émulsion	E4 ₆₄	E4 ₆₉	E8 ₆₂	E8 ₆₉	E8 ₇₁
Concentration massique de cremophor dans la phase aqueuse [%]	4	4	8	8	8
Volume de la phase aqueuse dans le MDB-Cuv [mL]	90	90	94	94	94
Volume final d'huile de ricin raffinée [mL]	158	198	156	207	234
Fraction volumique d'huile de ricin raffinée [%]	64	69	62	69	71
Type d'émulsion obtenue	Emulsion H/E	Emulsion inverse	Emulsion H/E	Emulsion H/E	Emulsion inverse

On remarque que quelle que soit la concentration en cremophor EL utilisée, des émulsions contenant une fraction volumique Φ supérieure à 60 % ont pu être réalisées. Ces émulsions sont celles notées E4₆₄ et E8₆₂ respectivement pour des concentrations de 4 % et 8 % massique de cremophor EL dans le SP. Au-delà de $\Phi = 64\%$, l'émulsion contenant 4 % de cremophor dans SP s'inverse (émulsion E4₆₉ du Tableau 14). Néanmoins, lorsque la concentration en tensioactif est de 8 % dans SP, il est possible d'obtenir une émulsion contenant 69 % d'huile dans le SP (émulsion E8₆₉ du Tableau 14). Cette influence de la concentration en tensioactif est documentée dans la littérature, à savoir que l'augmentation de la concentration a tendance à repousser la valeur maximale du volume de phase dispersée pouvant être introduite avant l'inversion [204].

Toutefois au-delà de ce volume, lorsque la fraction volumique de l'huile dépasse les 70%, l'émulsion s'inverse (émulsion E8₇₁ Tableau 14). La fraction volumique d'huile qu'il est possible de disperser aux conditions de formulation et de composition présentées, et avec le protocole employé (cf. paragraphe 4.3.1) est de 69 %. Ce résultat va donc au-delà de la concentration de 55% obtenues jusqu'alors. Moyennant de nouveaux ajustements tels que l'augmentation de la concentration en tensioactif ou une réduction du débit d'insertion d'huile par exemple, il se pourrait que la limite de $\Phi = 70\%$ soit dépassée.

4.3.2.2. Caractéristiques de l'émulsion obtenue

4.3.2.2.1. Distribution et taille des gouttes

Comme nous l'avons évoqué précédemment, le SP est relativement opaque. Et, même lorsque l'émulsion huile dans SP est diluée dans l'eau, pour déterminer la TDG par microscopie, comme décrit au paragraphe 2.1.3.2, le SP colore la solution aqueuse ; le contraste phase continue - phase dispersée n'est que peu amélioré.

Une dilution plus importante a alors dû être réalisée. La fraction volumique de la phase dispersée a été réduite par dilution dans une solution eau tensioactif en dessous des 3%. Néanmoins comme le montre la Figure 82, même dans ces conditions le contraste reste relativement faible.

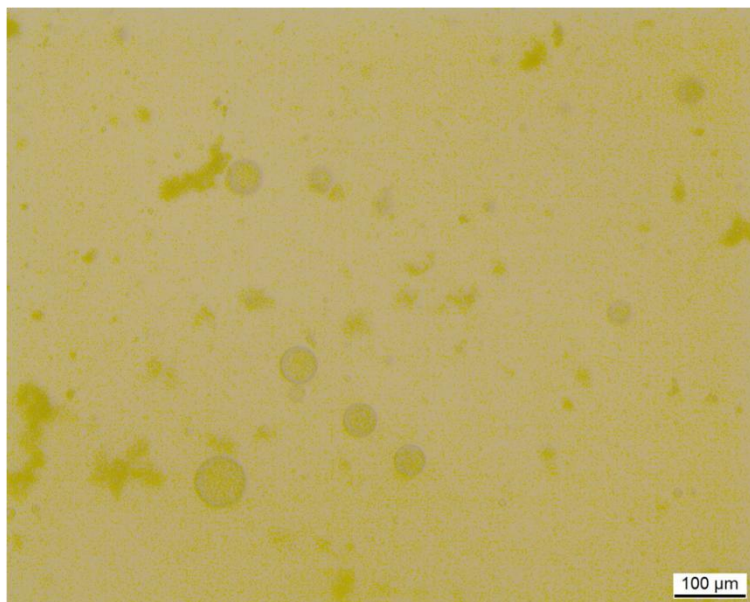


Figure 82 : Photographies de l'émulsion obtenue par microscopie optique (grossissement x10) après la dilution.

Un traitement d'image plus délicat a donc dû être effectué entraînant un temps d'analyse plus long, d'autant que le SP n'est pas un liquide simple mais est composé de divers éléments colloïdaux. Ainsi pour cette étude préliminaire seulement 320 gouttes ont été comptées (contre plus d'un millier habituellement – cf. paragraphe 2.1.3.2). Ce nombre de gouttes est toutefois suffisant pour obtenir une première estimation de la distribution de la taille des gouttes [205]. De cette distribution Figure 83, les diamètres moyen d_m et de Sauter d_{32} ont pu être calculés. Ils valent respectivement 40 et 68 μm . Quant au facteur d'uniformité U , sa valeur calculée à partir de l'équation (29) est de 0.22. Cette valeur inférieure à 0.25 permet de qualifier cette émulsion de monodisperse.

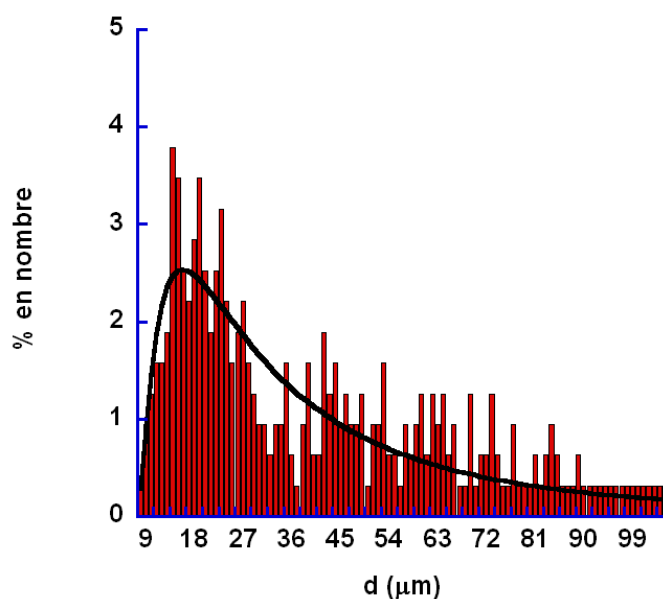


Figure 83 : Distribution en nombre de la taille des gouttes de l'émulsion contenant 69% d'huile de ricin raffinée dispersée dans la solution aqueuse (constituée du SP et de 8% massique de cremophor).

4.3.2.2.2. Etude rhéologique

L'étude dynamique réalisée sur l'E8₆₉ du Tableau 14 a permis de révéler le comportement viscoélastique de l'émulsion formulée comme cela est montré sur la Figure 84. Les évolutions des modules visqueux G'' et élastique G' ont alors été comparées (Figure 84) à celles de l'ETC huile dans eau, contenant 91% de phase dispersée (ETC₉₁), réalisée au paragraphe 2.4.1 de façon directe après 40 minutes d'émulsification, et ayant l'élasticité et la viscosité la plus importante. Cette ETC₉₁ est celle effectuée avec une vitesse de rotation du gros barreau de 120 rpm.

On constate alors sur cette Figure 84 que les valeurs des modules G'' et G' de l'E8₆₉ sont nettement supérieures à celles obtenues pour l'ETC₉₁, sur la gamme de fréquence considérée. En effet la valeur du plateau du module élastique G_0' de l'émulsion E8₆₉ est près de 100 fois supérieure à celle de l'ETC₉₁ (4.8×10^4 Pa contre 6.5×10^2 Pa).

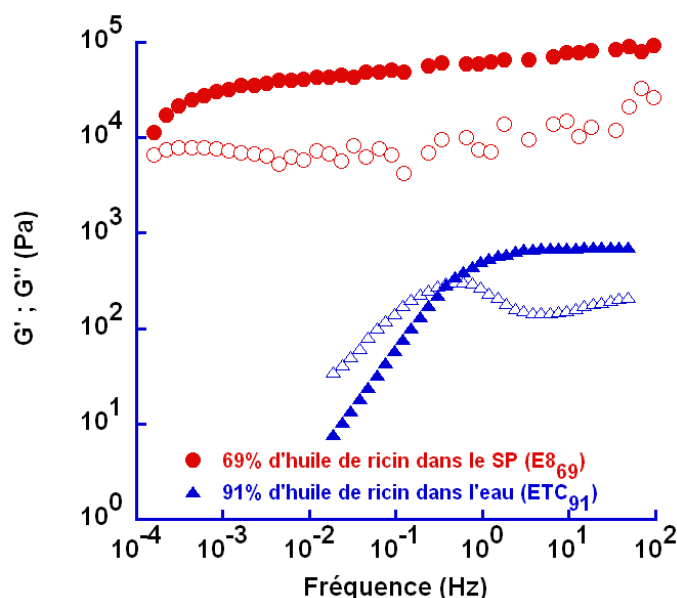


Figure 84 : Evolution des modules visqueux G'' (symboles vides) et élastique (symbole pleins) en fonction de la fréquence pour l'émulsion concentrée E8₆₉ contenant 69% de phase dispersée (ronds) et pour l'ETC contenant 91% de phase dispersée (triangles). Les valeurs des contraintes, prises dans le domaine linéaire de chaque émulsion, étant de 40 Pa et 5 Pa respectivement

De même, d'après la Figure 85, si l'on compare l'évolution des viscosités de ces deux émulsions rhéofluidifiantes, on s'aperçoit que pour la gamme des gradients de vitesse considérée, la viscosité de l'E8₆₉ est supérieure à celle de l'ETC₉₁. Le coefficient de consistance m de l'équation (36), équivalent à la viscosité du fluide pour un gradient de vitesse unitaire vaut 571 pour l'E8₆₉ contre 99 pour l'ETC₉₁ (paragraphe 2.4.2.1). Ce coefficient permet ainsi d'apprécier et de quantifier cette différence de viscosité entre les deux émulsions. En comparant les indices de comportement n , qui rendent compte du caractère

rhéofluidifiant du fluide (plus il est faible plus le fluide est rhéofluidifiant), il apparaît alors un caractère rhéofluidifiant plus marqué pour l'E8₆₉ ($n = 0.14$) que pour l'ETC₉₁ ($n = 0.24$ – paragraphe 2.4.2.1).

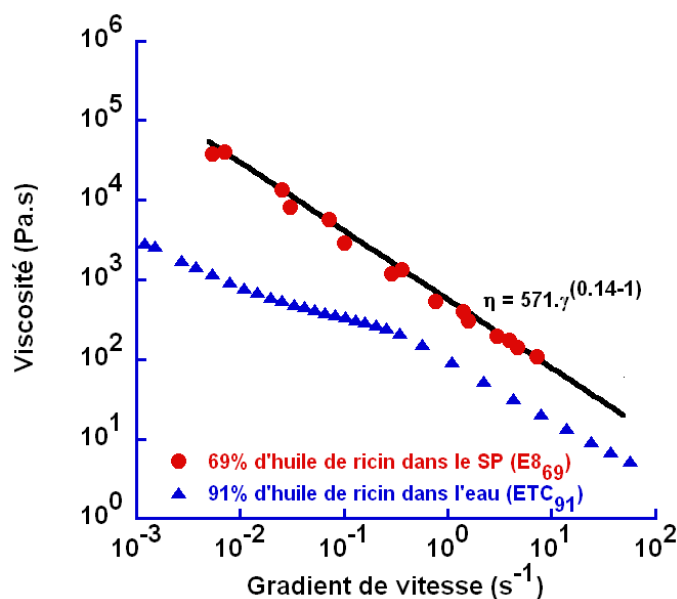


Figure 85 : Evolution des viscosités en fonction du gradient de vitesse pour l'émulsion concentrée E8₆₉ contenant 69% de phase dispersée (ronds) et pour l'ETC contenant 91% de phase dispersée (triangles). La droite noire représente la loi de puissance modélisant l'évolution de la viscosité en fonction du gradient de vitesse pour l'E8₆₉.

Le Tableau 15 permet d'effectuer une comparaison entre les différentes grandeurs rhéologiques et morphologiques associées aux émulsions E8₆₉ et ETC₉₁. On constate alors que l'ETC₉₁ est la plus concentrée, la plus monodisperse et celle ayant les diamètres moyen et de Sauter les plus faibles. Dans ces conditions il semblerait normal à la lecture du paragraphe 1.3 que cette émulsion soit la plus visqueuse et la plus élastique. Or, ce n'est pas le cas car celle qui est la moins concentrée et la plus grossière, à savoir l'E8₆₉, est la plus visqueuse, la plus élastique et la plus rhéofluidifiante. Ceci permet d'illustrer la difficulté liée à l'établissement de modèles rhéologiques globaux dépourvus de paramètres libres, et permettant de prévoir les comportements rhéologiques des ETC. En effet en plus des paramètres cités précédemment, de nombreux autres facteurs (tels que la nature et la viscosité des phases) influent sur les propriétés rhéologique des émulsions. Et dans le cas présent, le sous produit utilisé, qui constitue la phase continue de l'E8₆₉, est un produit complexe constitué de divers éléments colloïdaux contenant des polymères naturels de structure elle aussi complexe, qui peuvent entrer en interaction avec l'huile, voir même se répartir entre les deux phases, comme semble l'indiquer les colorations observées en microscopie.

Tableau 15 : Tableau comparatif des grandeurs (fraction volumique de la phase dispersée Φ ; diamètre de Sauter d_{32} ; diamètre moyen d_m ; facteur d'uniformité U ; plateau du module élastique G'_0 ; coefficient de consistance m ; indice de comportement n) caractéristiques des émulsions ETC₉₁ et E8₆₉.

	Φ [%]	d_{32} [μm]	d_m [μm]	U	G'_0 [$\times 10^2$ Pa]	m	n
ETC ₉₁	91	10.5	8.5	0.14	6.5	99	0.24
E8 ₆₉	69	68	40	0.22	480	571	0.14

4.4. Conclusion

Nous avons montré dans ce Chapitre 4 que le MDB-Cuv permet d'obtenir de façon « indirecte », par incorporation progressive de la phase dispersée, des émulsions concentrées dont les caractéristiques, et en particulier le rapport des viscosités p , est trop faible pour rendre possible l'émulsification « directe » étudiée au Chapitre 2.

Ainsi moyennant quelques ajustements, une émulsion concentrée contenant 69% d'huile de ricin raffinée dans une phase aqueuse relativement visqueuse a pu être réalisée dans le MDB-Cuv, repoussant ainsi les limites de la fraction volumique $\Phi = 55\%$ jusqu'alors obtenue, au moyen d'un mélangeur de type seringue. L'autre mélangeur utilisé de type Ultra-Turrax, peu adapté aux fluides visqueux n'a pas permis d'obtenir des résultats probants. De plus l'échauffement produit avec ce dispositif empêche le bon déroulement des phases suivantes du procédé de mise en œuvre.

Notons alors que l'utilisation du MDB-Cuv dans cette étude réalisée en collaboration avec l'ISM de Bordeaux 1 ne fait que commencer. L'objectif en termes de mélange consiste à réaliser une émulsion la plus concentrée possible en vue de valoriser un sous produit végétal issue de l'industrie. Et à présent que le MDB-Cuv semble le mieux adapté à la réalisation de ces émulsions, tout laisse à penser que la limite des 69% pourra être repoussée en optimisant le système en place (augmentation de la quantité de tensioactif, modification de la vitesse de rotation du barreau et du débit d'injection de l'huile etc.). De même le spectre de la répartition de la taille des gouttes relativement étalé, et les diamètres moyens assez élevés de l'émulsion huile dans SP obtenue, pourraient certainement être réduit. En effet, lorsque la fraction volumique de 69% en huile a été atteinte, l'homogénéisation n'a duré qu'une quinzaine de minutes. Nous ne nous sommes pas assurés que le diamètre final était atteint (cf. paragraphe 2.4.1). Ainsi, une simple augmentation du temps d'émulsification, une fois la totalité de l'huile injectée, pourrait permettre l'affinage de l'émulsion.

Le lecteur, frustré par le manque de détails concernant le sous produit végétal et l'utilisation finale de l'émulsion réalisée, pourra se référer d'ici quelques mois aux travaux qui devraient être publiés conjointement par les équipes de l'ISM de Bordeaux et de l'UPPA.

Pour finir, la réalisation d'ETC en « aveugle » par le manque de données physico-chimiques d'un système industriel, montre clairement la robustesse du MDB et ouvrent d'intéressantes perspective dans le domaine de la fabrication de matériaux poreux.

Conclusion générale

Ce travail de thèse a permis d'apporter des éléments de compréhension sur les mécanismes associés à la réalisation, en cuve et en continu d'émulsions très concentrées (ETC) d'huile visqueuse dans l'eau, au moyen d'un nouveau mélangeur à deux barreaux (MDB).

Les courbes de puissance ont été définies pour le mélangeur en cuve (MDB-Cuv) et, leur analyse a permis de définir le régime de mélange comme étant laminaire pour des vitesses de rotation du mobile comprises entre 10 rpm et 120 rpm, lors du mélange de fluides visqueux ($> 0.2 \text{ Pa.s}$). Une relation directe entre vitesse de rotation du barreau et gradient de vitesse moyen à proximité du mobile d'agitation a été établie et validée.

Le protocole de réalisation d'ETC dans le MDB-Cuv permet d'obtenir des émulsions concentrées (contenant plus de 70% de phase dispersée) en une seule étape. L'influence de divers paramètres de mélange et de formulation a été déterminée. Ainsi, plus la fraction volumique initiale de la phase dispersée est importante, plus la polydispersité de l'ETC est réduite. L'existence d'une valeur maximale de la fraction volumique de la phase dispersée a néanmoins été trouvée ($\sim 95\%$). L'étude de l'influence du temps d'émulsification, de la vitesse de rotation et de la puissance fournie aux fluides a ainsi permis de mieux définir les différentes étapes conduisant à la formation d'une ETC d'huile dans l'eau dans le MDB-Cuv. Différents temps caractéristiques ont alors pu être associés à ce processus d'émulsification « direct ». Le suivi de l'évolution des viscosités et de la taille des gouttes lors de l'émulsification a rendu possible la détermination du mode de rupture principal des gouttelettes. Ce mode est élongationnel. Une quantification de l'énergie fournie aux fluides lors de la réalisation de l'ETC a rendu possible une comparaison indirecte du MDB-Cuv à d'autres émulsionneurs plus classiques. Cette comparaison permet de définir le MDB-Cuv comme un mélangeur basse énergie.

Un diagramme de faisabilité a été construit et proposé afin de cibler le domaine d'application de ce mélangeur, qui conduit à la formation directe d'ETC. Il en ressort que le MDB-Cuv s'adresse à des fluides dont le rapport de viscosité p , phase dispersée sur phase continue, est supérieur à une valeur de l'ordre de la centaine. Ce diagramme permet alors de justifier l'utilisation du MDB pour la mise en émulsion des bruts lourds et d'envisager l'extension du domaine d'application à d'autres fluides. Pour des rapports de viscosité inférieurs l'obtention directe d'ETC n'est pas possible, mais nous avons montré que changer

de protocole opératoire permettait également d'obtenir des émulsions concentrées dans le MDB, en incorporant progressivement la phase dispersée,

Afin d'intensifier la production d'ETC dans le mélangeur deux barreaux, le transfert du mode de production discontinu en cuve au mode continu a été finalisé (à l'échelle du laboratoire). Pour cela un Mélangeur à Deux Barreaux Continu (MDB-Cont) adapté à ce mode de fonctionnement, mais ayant des caractéristiques géométriques similaires à celles du MDB-Cuv a été utilisé. Bien que des différences inévitables existent entre les deux mélangeurs, la fraction volumique en phase dispersée atteignable n'a pas été modifiée et, la taille des gouttes (et donc la qualité) des ETC produites n'a été que faiblement affectée.

Les analyses des évolutions de la taille des gouttes et des viscosités, associées à l'étude de la variation de la puissance fournie ont permis de définir les différentes étapes d'émulsification permettant d'aboutir à une production continue et régulière d'ETC d'huile visqueuse dans l'eau. Une inhomogénéité des concentrations dans le mélangeur continu a pu être démontrée, expliquant alors des « anomalies » rencontrées lors de l'étude de l'évolution des viscosités. Néanmoins il a été vérifié que les caractéristiques de l'ETC produite en sortie du MDB-Cont restent invariantes.

Ce mélangeur continu, permet ainsi une production régulière et uniforme d'ETC. Nous avons également montré qu'en mode continu, le MDB conserve sa qualité d'émulsionneur basse énergie. Il convient d'ajouter à cela l'économie d'énergie réalisée sur les opérations de remplissage, de vidage et de nettoyage lors du transfert d'un mode de production en cuve vers un mode continu.

Ainsi, le succès de ce transfert devrait permettre d'étendre l'utilisation du MDB aux secteurs industriels de type cosmétique ou agroalimentaire, produisant massivement des ETC. Concernant l'application du MDB dans le domaine pétrolier, ce qui était l'objectif initial du projet, les résultats obtenus ne peuvent qu'encourager la poursuite d'études visant à réaliser en continu, des émulsions de pétroles lourds et extra-lourds dans des conduites.

Pour la suite, il serait par ailleurs intéressant de réaliser les courbes de puissance sur ce mélangeur continu afin de pouvoir déterminer un cisaillement moyen et réaliser un diagramme de faisabilité, qui pourrait ensuite être mis en parallèle à celui obtenu pour le MDB-Cuv. De plus, il serait pertinent de compléter ce diagramme de faisabilité en y ajoutant une troisième dimension : la fraction volumique de la phase dispersée. Une étude numérique 3D du procédé couplé avec les données rhéologiques expérimentales permettrait aussi de

mieux définir les lignes d'écoulement, d'avoir accès aux valeurs locales des cisaillements etc. ce qui paraît indispensable en vu d'optimiser une production continue d'ETC donnée.

Ensuite, concernant l'équipement futur du MDB-Cont nécessaire à son développement, il sera nécessaire de l'équiper d'une pompe permettant de transporter les fluides visqueux. Nous pourrions alors alimenter en huile sous différents débits et étudier l'influence de ce dernier sur la formation des ETC. De plus des études avec des huiles ayant des viscosités plus élevés pourraient également être réalisées. Une autre amélioration envisageable serait de fermer le mélangeur sur sa partie supérieure par une plaque intégrant des roulements à bille étanche au travers desquels passeraient les bras reliant les moteurs aux barreaux. Ceci permettrait un remplissage total du MDB-Cuv empêchant la formation de la vague observée actuellement à l'interface liquides / air. De plus, ainsi fermé le MDB-Cuv pourrait être retourné et ainsi alimenté en huile et en solution aqueuse par sa partie inférieure. L'ETC serait alors récupérée à la sortie supérieure. Il pourrait aussi fonctionner horizontalement. Nous nous rapprocherions d'une configuration pétrolière et, moyennant quelques améliorations supplémentaires, d'autres paramètres tels que la température et la pression pourraient être étudiés.

Notations et symboles

Alphabet Français

Ca :	Nombre capillaire
Ca_c :	Nombre capillaire critique
De :	Nombre de Déborah
d :	Diamètre d'une goutte [m]
d_{32} :	Diamètre de Sauter [m]
d' :	Diamètre de la cuve [m]
d'' :	Diamètre du petit barreau [m]
d_m :	Diamètre moyen des gouttes dispersées [m]
E_V :	Densité volumique d'énergie cédée aux fluides dans le MDB-Cuv [$J.m^{-3}$]
E_{Vc} :	Densité volumique d'énergie cédée aux fluides dans le MDB-Cont [$J.m^{-3}$]
G' :	Module élastique (ou module de conservation) [Pa]
G'_0 :	Valeur du plateau du module élastique [Pa]
G'' :	Module visqueux (ou module de perte) [Pa]
K_{MO} :	Constante de Metzner et Otto
K_p :	Constante de puissance
N :	Fréquence de rotation [$trs.s^{-1}$]
N_p :	Nombre de puissance
P :	Puissance fournie aux fluides lors de l'émulsification [W]
P_V :	Puissance volumique fournie aux fluides lors de l'émulsification [$W.m^{-3}$]
p :	Rapport de la viscosité de la phase dispersée sur la viscosité de la phase continue
p_m :	Rapport de la viscosité de la phase dispersée sur la viscosité de l'émulsion
r :	Rayon du gros barreau [m]
R :	Rayon des gouttes non déformées (considérées sphériques) de la phase dispersée [m]
Re_p :	Nombre de Reynolds particulaire
Re_{pl} :	Nombre de Reynolds apparent
t_m :	Temps de macro-mélange [s]

t_s : Temps de séjour moyen [s]

$t_{5\%}$: Temps auquel $d_m = d_{5\%}$

U : Facteur d'uniformité

We : Nombre de Weber

We_c : Nombre de Weber critique

Alphabet Grec

γ : Déformation

$\dot{\gamma}$: Gradient de vitesse, vitesse de cisaillement (de déformation), taux de cisaillement [s^{-1}]

$\dot{\gamma}_{moy}$: Gradient de vitesse moyen régnant dans le MDB-Cuv $Re_m < 10^2$ [s^{-1}]

ε : Ecart gros barreau / cuve [m]

ε' : Ecart gros barreau / petit barreau [m]

η : Viscosité dynamique [Pa.s]

η_c : Viscosité dynamique de la phase continue [Pa.s]

η_d : Viscosité dynamique de la phase dispersée [Pa.s]

η_m : Viscosité dynamique de l'émulsion [Pa.s]

ϕ : Fraction volumique de la phase dispersée

Φ_m : Fraction volumique d'empilement maximum

σ : Tension de surface [$N.m^{-1}$]

ρ_c : Masse volumique de la phase continue [$kg.m^3$]

ρ_d : Masse volumique de la phase dispersée [$kg.m^3$]

τ : Contrainte de cisaillement [Pa]

Ω : Vitesse de rotation du gros barreau du MDB-Cuv comprise entre 10 et 120 [rpm]

ω : Vitesse angulaire de rotation du gros barreau [$rad.s^{-1}$]

Abréviations

DSC : Calorimétrie différentielle à balayage (Differential Scanning Calorimetry)

ETC : Emulsions très concentrées

HLB : Balance Hydrophile / Lipophile (Hydrophilic / Lipophilic Balance)

MDB : Mélangeur à Deux Barreaux

MDB-Cont : Mélangeur à Deux Barreaux en Continu

MDB-Cuv : Mélangeur à Deux Barreaux en Cuve

rpm : rotations par minute

TDG : Taille Des Gouttes

Bibliographie

1. Criqui, P. (2009) Vers une rupture profonde du modèle énergétique mondial, *Questions internationales - La Documentation française* 38, 67-78.
2. Saniere, A., Hénaut, I., and Argillier, J. (2004) Pipeline transportation of heavy oils, a strategic, economic and technological challenge, *Oil & Gas Science and Technology* 59, 455-466.
3. Ashrafizadeh, S., and Kamran, M. (2010) Emulsification of heavy crude oil in water for pipeline transportation, *Journal of Petroleum Science and Engineering*.
4. Pierre, C., Barré, L., Pina, A., and Moan, M. (2004) Composition and Heavy Oil Rheology, *Oil & Gas Science and Technology* 59, 489-501.
5. McLennan, J., and Deutsch, C. (2003) Guide to SAGD Reservoir Characterization Using Geostatistics, *Center for Computational Geostatistics, University of Alberta, Edmonton, Alberta*.
6. Dusseault, M. (2001) Comparing Venezuelan and Canadian heavy oil and tar sands, pp 12–14.
7. Total, E. P. (2007) Bruts extra-lourds et bitumes. Des réserves pour demain., In *Collection Savoir-Faire*.
8. Hasan, S. W., Ghannam, M. T., and Esmail, N. (2010) Heavy crude oil viscosity reduction and rheology for pipeline transportation, *Fuel* 89, 1095-1100.
9. Salager, J., Briceno, M., and Bracho, C. (2001) Heavy hydrocarbon emulsions. Making use of the state of the art in formulation engineering, *Encyclopedic Handbook of Emulsion Technology*.
10. Bensakhria, A., Peysson, Y., and Antonini, G. (2004) Experimental study of the pipeline lubrication for heavy oil transport, *Oil & Gas Science and Technology* 59, 523-533.
11. Craige, S., and Miles, J. (2007) MSAR®—new generation fuel for power production, *POWER-GEN ASIA*.
12. Gunter, P., and Carmichael, N. (2008) Developing an understanding of" new generation" emulsified fuels, American Petroleum Institute, 1220 L Street, NW Washington DC 20005 USA.
13. Magdassi, S. (1997) Delivery systems in cosmetics, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 123, 671-679.
14. Krafft, M., and Riess, J. (1998) Highly fluorinated amphiphiles and colloidal systems, and their applications in the biomedical field. A contribution, *Biochimie* 80, 489-514.
15. Manoi, K., and Rizvi, S. S. H. (2009) Emulsification mechanisms and characterizations of cold, gel-like emulsions produced from texturized whey protein concentrate, *Food Hydrocolloids* 23, 1837-1847.
16. Korosec, R. C., Kajic, P., and Bukovec, P. (2007) Determination of water, ammonium nitrate and sodium nitrate content in 'water-in-oil' emulsions using TG and DSC, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 89, 619-624.
17. Lim, H., Kassim, A., Huang, N., Khiewc, P., and Chiu, W. (2009) Three-dimensional flower-like brushite crystals prepared from high internal phase emulsion for drug delivery application, *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* 345, 211-218.

18. Silverstein, M., Tai, H., Sergienko, A., Lumelsky, Y., and Pavlovsky, S. (2005) PolyHIPE: IPNs, hybrids, nanoscale porosity, silica monoliths and ICP-based sensors, *Polymer* 46, 6682-6694.
19. Tadros, T. (1996) Correlation of viscoelastic properties of stable and flocculated suspensions with their interparticle interactions, *Advances in Colloid and Interface Science* 68, 97-200.
20. Bocard, C. (2006) *Marées noires et sols pollués par des hydrocarbures: enjeux environnementaux et traitement des pollutions*, Editions TECHNIP.
21. Chevalier, G. (2005) Cosmetic emulsions containing liquid-crystal dyes, Google Patents.
22. Babak, V., and Stébé, M. (2002) Highly concentrated emulsions: physicochemical principles of formulation, *Journal of Dispersion Science and Technology* 23, 1-22.
23. Brochette, P. (1999) Émulsification: Elaboration et étude des émulsions.
24. Peng, J., Xia, H., Liu, K., Gao, D., Yang, M., Yan, N., and Fang, Y. (2009) Water-in-oil gel emulsions from a cholesterol derivative: Structure and unusual properties, *Journal of Colloid and Interface Science* 336, 780-785.
25. Kepler, J. (2002) *L'etrenne ou la neige sexangulaire*, Vrin.
26. Marchal, C. (2007) Démonstration de la conjecture de Kepler.
27. RITTAUD, B. (2004) Conjecture de Kepler, encore 20 ans de vérifications: Dossier spécial, un an de science= Kepler's Conjecture, still after 20 years of verifications, *Recherche*, 53-55.
28. Roux, J., Chevoir, F., and Toussaint, F. (2007) États de compacité maximale pour les mélanges binaires de grains sphériques: étude par simulation numérique, *Bulletin des laboratoires des ponts et chaussées* 268, 141-152.
29. Guyon, E. (2005) Disorders in granular matter, *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications* 357, 150-158.
30. Saiki, Y., Prestidge, C., and Horn, R. (2007) Effects of droplet deformability on emulsion rheology, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 299, 65-72.
31. Coussot, P., and Grossiord, J. (2002) *Comprendre la rhéologie: de la circulation du sang à la prise du béton*, L'Editeur: EDP Sciences.
32. Reiner, M. (1964) The Deborah Number, *Physics Today* 17, 62-62.
33. Le Neindre, B. (2004) Viscosité. Définitions et dispositifs de mesure, *Techniques de l'ingénieur*. 3.
34. Huang, N. (2006) Rhéologie des pâtes granulaires, *Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie de Paris* 6.
35. Guazzelli, É. (2001) Rhéologie des fluides complexes, *Cours*.
36. Baroni, P., Mendil-Jakan, H., and Noirez, L. (2010) Innovations pour une mesure complète des propriétés viscoélastiques des fluides, *Technique de l'Ingénieur* 1.
37. Carrot, C., and Guillet, J. (1999) Viscoélasticité linéaire des polymères fondus, *Techniques de l'Ingénieur, AM4-Plastiques et composites (AM3620)*.
38. Lissant, K. (1966) The geometry of high-internal-phase-ratio emulsions, *Journal of Colloid and Interface Science* 22, 462-468.
39. Buffo, R., and Reineccius, G. (2002) Modeling the rheology of concentrated beverage emulsions, *Journal of Food Engineering* 51, 267-272.
40. Derkach, S. (2009) Rheology of emulsions, *Advances in Colloid and Interface Science*.

41. Bullard, J., Pauli, A., Garboczi, E., and Martys, N. (2009) A comparison of viscosity-concentration relationships for emulsions, *Journal of Colloid and Interface Science* 330, 186-193.
42. Mooney, M. (1951) The viscosity of a concentrated suspension of spherical particles* 1, *Journal of Colloid Science* 6, 162-170.
43. Pal, R. (2001) Novel viscosity equations for emulsions of two immiscible liquids, *Journal of Rheology* 45, 509.
44. Pal, R. (2000) Viscosity-concentration equation for emulsions of nearly spherical droplets, *Journal of Colloid and Interface Science* 231, 168-175.
45. Dickinson, E. (1998) Rheology of emulsions-the relationship to structure and stability, *Modern Aspects of Emulsion Science*, 145-174.
46. Tadros, T. (1994) Fundamental principles of emulsion rheology and their applications, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 91, 39-55.
47. Pal, R., and Rhodes, E. (1989) Viscosity/ Concentration Relationships for Emulsions, *Journal of Rheology* 33, 1021.
48. Ramírez, M., Bullón, J., Andérez, J., Mira, I., and Salager, J. (2002) Drop size distribution bimodality and its effect on O/W emulsion viscosity, *Journal of Dispersion Science and Technology* 23, 309-321.
49. Barnes, H. A. (1994) Rheology of emulsions - a review, *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* 91, 89-95.
50. Teipel, U. (2002) Influence of droplet size on the rheological behavior of emulsions, *Chemical Engineering & Technology* 25, 609-615.
51. Borwankar, R., and Case, S. (1997) Rheology of emulsions, foams and gels, *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 2, 584-589.
52. Pal, R. (1999) Yield stress and viscoelastic properties of high internal phase ratio emulsions, *Colloid & Polymer Science* 277, 583-588.
53. Lequeux, F. (1998) Emulsion rheology, *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 3, 408-411.
54. Mason, T., Bibette, J., and Weitz, D. (1995) Elasticity of compressed emulsions, *Physical Review Letters* 75, 2051-2054.
55. Romero, N., Cárdenas, A., Henríquez, M., and Rivas, H. (2002) Viscoelastic properties and stability of highly concentrated bitumen in water emulsions, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 204, 271-284.
56. Schramm, L. (2001) *Dictionary of colloid and interface science*, Wiley-Interscience.
57. Aubry, J., and Sebag, H. (2006) *Formulation cosmétique: Matières premières, concepts et procédés innovants*, L'Editeur: EDP Sciences.
58. Princen, H. M., Aronson, M. P., and Moser, J. C. (1980) Highly concentrated emulsions .2. Real systems. The effect of film thickness and contact-angle on the volume fraction in creamed emulsions, *Journal of Colloid and Interface Science* 75, 246-270.
59. Princen, H. M. (1983) Rheology of foams and highly concentrated emulsions .1. Elastic properties and yield stress of a cylindrical model system, *Journal of Colloid and Interface Science* 91, 160-175.
60. Saiki, Y., and Prestidge, C. (2005) Droplet deformability and emulsion rheology: steady and dynamic behavior, *Korea-Australia Rheology Journal* 17, 191-198.
61. Dimitrova, T., and Leal-Calderon, F. (2001) Bulk elasticity of concentrated protein-stabilized emulsions, *Langmuir* 17, 3235-3244.
62. Foudazi, R., Masalova, I., and Malkin, A. (2010) The Role of Interdroplet Interaction in the Physics of Highly Concentrated Emulsions1, *COLLOID JOURNAL* 72.

63. Dimitrova, T., and Leal-Calderon, F. (2004) Rheological properties of highly concentrated protein-stabilized emulsions, *Advances in Colloid and Interface Science* 108, 49-61.
64. Colby, R., Fetters, L., and Graessley, W. (1987) The melt viscosity-molecular weight relationship for linear polymers, *Macromolecules* 20, 2226-2237.
65. Mason, T., Lacasse, M., Grest, G., Levine, D., Bibette, J., and Weitz, D. (1997) Osmotic pressure and viscoelastic shear moduli of concentrated emulsions, *Physical Review E* 56, 3150-3166.
66. Langenfeld, A., Schmitt, V., and Stébé, M. (1999) Rheological behavior of fluorinated highly concentrated reverse emulsions with temperature, *Journal of Colloid and Interface Science* 218, 522-528.
67. Mason, T. (1999) New fundamental concepts in emulsion rheology, *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 4, 231-238.
68. Mason, T., Gang, H., and Weitz, D. (1996) Rheology of complex fluids measured by dynamic light scattering 1, *Journal of Molecular Structure* 383, 81-90.
69. Liu, A., Ramaswamy, S., Mason, T., Gang, H., and Weitz, D. (1996) Anomalous viscous loss in emulsions, *Physical Review Letters* 76, 3017-3020.
70. Masalova, I., Malkin, A., Ferg, E., Kharatiyan, E., Taylor, M., and Haldenwang, R. (2006) Evolution of rheological properties of highly concentrated emulsions with aging—Emulsion-to-suspension transition, *Journal of Rheology* 50, 435.
71. Masalova, I., and Malkin, A. (2007) Rheology of highly concentrated emulsions-concentration and droplet size dependencies, *Applied Rheology* 17, 42250.
72. Princen, H. M. (1985) Rheology of foams and highly concentrated emulsions .2. Experimental study of the yield stress and wall effects for concentrated oil-in-water emulsions, *Journal of Colloid and Interface Science* 105, 150-171.
73. Masalova, I., Taylor, M., Kharatiyan, E., and Malkin, A. (2005) Rheopexy in highly concentrated emulsions, *Journal of Rheology* 49, 839.
74. Malkin, A., Masalova, I., Slatter, P., and Wilson, K. (2004) Effect of droplet size on the rheological properties of highly-concentrated w/o emulsions, *Rheologica Acta* 43, 584-591.
75. Masalova, I., and Malkin, A. (2007) Peculiarities of rheological properties and flow of highly concentrated emulsions: The role of concentration and droplet size, *COLLOID JOURNAL* 69, 185-197.
76. Das, A., and Ghosh, P. (1990) Concentrated emulsions. Investigation of polydispersity and droplet distortion and their effect on volume fraction and interfacial area, *Langmuir* 6, 1668-1675.
77. Tausk, R., and Wilson, P. (1981) Colloid chemical studies on bitumen-in-water emulsions part I. absorption of water in the bitumen droplets and other factors affecting emulsion viscosity, *Colloids and Surfaces* 2, 71-80.
78. Rojas, R., and Patricia, M. (2007) Emulsification en Cuve Agitée: Rôle du Protocole Opératoire sur l'Inversion de Phase Catastrophique.
79. Otsubo, Y., and Prud'homme, R. (1994) Effect of drop size distribution on the flow behavior of oil-in-water emulsions, *Rheologica Acta* 33, 303-306.
80. Pal, R. (1997) Viscosity and storage/loss moduli for mixtures of fine and coarse emulsions, *Chemical Engineering Journal* 67, 37-44.
81. Pal, R. (2006) Rheology of high internal phase ratio emulsions, *Food Hydrocolloids* 20, 997-1005.
82. Pal, R. (2000) Relative viscosity of non-Newtonian concentrated emulsions of noncolloidal droplets, *Ind. Eng. Chem. Res* 39, 4933-4943.

83. Nunez, G., Sanchez, G., Gutierrez, X., Silva, F., Dalas, C., and Rivas, H. (2000) Rheological behavior of concentrated bitumen in water emulsions, *Langmuir* 16, 6497-6502.
84. Sherman, P. (1955) The influence of internal phase viscosity on the viscosity of concentrated water-in-oil emulsions, *Colloid & Polymer Science* 141, 6-11.
85. Das, A., Mukesh, D., Swayambunathan, V., Kotkar, D., and Ghosh, P. (1992) Concentrated emulsions. 3. Studies on the influence of continuous-phase viscosity, volume fraction, droplet size, and temperature on emulsion viscosity, *Langmuir* 8, 2427-2436.
86. Princen, H., and Kiss, A. (1986) Rheology of foams and highly concentrated emulsions .3. Static shear modulus, *Journal of Colloid and Interface Science* 112, 427-437.
87. Ponton, A., Clément, P., and Grossiord, J. (2001) Corroboration of Princen's theory to cosmetic concentrated water-in-oil emulsions, *Journal of Rheology* 45, 521.
88. Solans, C., Pons, R., and Kunieda, H. (1998) Gel emulsions—relationship between phase behaviour and formation, *Modern aspects of emulsion science. The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK*, 367–394.
89. Hemar, Y., and Horne, D. (2000) Dynamic rheological properties of highly concentrated protein-stabilized emulsions, *Langmuir* 16, 3050-3057.
90. Bais, D., Trevisan, A., Lapasin, R., Partal, P., and Gallegos, C. (2005) Rheological characterization of polysaccharide-surfactant matrices for cosmetic O/W emulsions, *Journal of Colloid and Interface Science* 290, 546-556.
91. Ravey, J., Stébé, M., and Sauvage, S. (1994) Water in fluorocarbon gel emulsions: Structures and rheology, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 91, 237-257.
92. Cross, M. (1965) Rheology of non-Newtonian fluids: a new flow equation for pseudoplastic systems, *Journal of Colloid Science* 20, 417-437.
93. Princen, H. M., and Kiss, A. D. (1989) Rheology of foams and highly concentrated emulsions .4. An experimental study of the shear viscosity and yield stress of concentrated emulsions, *Journal of Colloid and Interface Science* 128, 176-187.
94. Welch, C., Rose, G., Malotky, D., and Eckersley, S. (2006) Rheology of high internal phase emulsions, *Langmuir* 22, 1544-1550.
95. Ostwald, W. (1925) Ueber die Geschwindigkeitsfunktion der Viskosität disperser Systeme. I, *Colloid & Polymer Science* 36, 99-117.
96. Deminiere, B., Colin, A., and Leal-Calderone, F. (1998) Lifetime and destruction of concentrated emulsions undergoing coalescence, *Modern Aspects of Emulsion Science*, 261.
97. Risso, F. (2000) The mechanisms of deformation and breakup of drops and bubbles, *Multiphase Science & Technology* 12, 1-50.
98. Vyhnalíkova, J., Huilier, D., and Burnage, H. (1998) Étude numérique de la dispersion des particules lourdes dans une couche limite turbulente, *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences-Series IIB-Mechanics-Physics-Chemistry-Astronomy* 326, 103-110.
99. Canselier, J., and Poux, M. (2004) Procédés d'émulsification. Mécanismes de formation des émulsions, *Technique de l'Ingénieur*.
100. Dalmazzone, C. (2000) Génération mécanique des émulsions, *Oil & Gas Science and Technology* 55, 281-305.
101. Dames, M. (2005) Gestion de procédés discontinus: méthodologie de modélisation et d'optimisation d'opérations de dispersion liquide-liquide en cuve agitée, *Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse*.

102. Desnoyer, C., Masbernat, O., and Gourdon, C. (2003) Experimental study of drop size distributions at high phase ratio in liquid-liquid dispersions, *Chemical Engineering Science* 58, 1353-1363.
103. Janssen, J., Boon, A., and Agterof, W. (1994) Influence of dynamic interfacial properties on droplet breakup in simple shear flow, *AIChE Journal* 40, 1929-1939.
104. Grace, H. (1982) Dispersion phenomena in high viscosity immiscible fluid systems and application of static mixers as dispersion devices in such systems, *Chemical Engineering Communications* 14, 225-277.
105. Janssen, J., and Meijer, H. (1993) Droplet breakup mechanisms: Stepwise equilibrium versus transient dispersion, *JOURNAL OF RHEOLOGY-NEW YORK-* 37, 597-597.
106. Stegeman, Y., Van De Vosse, F., and Meijer, H. (2002) On the applicability of the Grace curve in practical mixing operations, *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 80, 1-6.
107. Das, P., Legrand, J., Morancais, P., and Carnelle, G. (2005) Drop breakage model in static mixers at low and intermediate Reynolds number, *Chemical Engineering Science* 60, 231-238.
108. Windhab, E. J., Stranzinger, M., Kaufmann, S. F. M., Fischer, P., and Feigl, K. (2001) Disperse microstructuring in continuous narrow annular gap reactors, *6th World congress of Chemical engineering Melbourne Australia*.
109. Jansen, K., Agterof, W., and Mellema, J. (2001) Droplet breakup in concentrated emulsions, *Journal of Rheology* 45, 227.
110. Adler-Nissen, J., Mason, S., and Jacobsen, C. (2004) Apparatus for emulsion production in small scale and under controlled shear conditions, *Food and Bioproducts Processing* 82, 311-319.
111. Paso, K., Silset, A., Sørland, G., de AL Gonc alves, M., and Sjo blom, J. (2009) Characterization of the Formation, Flowability, and Resolution of Brazilian Crude Oil Emulsions, *Energy Fuels* 23, 471-480.
112. Maa, Y., and Hsu, C. (1996) Liquid-liquid emulsification by rotor/stator homogenization, *Journal of Controlled Release* 38, 219-228.
113. Dicharry, C. (1994) Contribution à la modélisation de l'influence de paramètres physico-chimiques dans la fabrication d'émulsions en milieu turbulent et cisailé, *Thèse de doctorat, Université de Pau et des Pays de l'Adour*.
114. Fradette, L., Brocart, B., and Tanguy, P. (2007) Comparison of mixing technologies for the production of concentrated emulsions, *Chemical Engineering Research and Design* 85, 1553-1560.
115. Mudeme, S., Masalova, I., and Haldenwang, R. (2010) Kinetics of emulsification and rheological properties of highly concentrated explosive emulsions, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*.
116. Gingras, J. P., Fradette, L., Tanguy, P., and Jorda, E. (2007) Concentrated bitumen-in-water emulsification in coaxial mixers, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 46, 1818-1825.
117. Alvarez, O., Choplin, L., Sadtler, V., Marchal, P., Stebe, M., Mougél, J., and Baravian, C. (2010) Influence of Semibatch Emulsification Process Conditions on The Physical Characteristics of Highly Concentrated Water-in-Oil Emulsions, *Ind. Eng. Chem. Res.* 49.
118. Bibette, J. (1992) Stability of thin films in concentrated emulsions, *Langmuir* 8, 3178-3182.
119. Almeida-Rivera, C., and BongersI, P. (2010) Modelling and experimental validation of emulsification processes in continuous rotor-stator units, *Computers & Chemical Engineering*.

120. Salager, J., Forgiarini, A., Márquez, L., Peña, A., Pizzino, A., Rodriguez, M., and Rondon-Gonzalez, M. (2004) Using emulsion inversion in industrial processes, *Advances in Colloid and Interface Science* 108, 259-272.
121. Thakur, R., Vial, C., Nigam, K., Nauman, E., and Djelveh, G. (2003) Static Mixers in the Process Industries--A Review, *Chemical Engineering Research and Design* 81, 787-826.
122. Lemenand, T., Della Valle, D., Zellouf, Y., and Peerhossaini, H. (2003) Droplets formation in turbulent mixing of two immiscible fluids in a new type of static mixer, *International Journal of Multiphase Flow* 29, 813-840.
123. Gingras, J. P., Fradette, L., Tanguy, P., and Bousquet, J. (2007) Inline bitumen emulsification using static mixers, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 46, 2618-2627.
124. Torandell, S. (1999) Extrapolation de conditions opératoires de fabrication d'émulsions à usage cosmétique lors du passage de l'échelle laboratoire aux échelles pilote et industrielle, *Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine*.
125. Kourniatis, L., Spinelli, L., Piombini, C., and Mansur, C. (2010) Formation of orange oil-in-water nanoemulsions using nonionic surfactant mixtures by high pressure homogenizer, *Colloid Journal* 72, 396-402.
126. Perrier-Cornet, J., Marie, P., and Gervais, P. (2005) Comparison of emulsification efficiency of protein-stabilized oil-in-water emulsions using jet, high pressure and colloid mill homogenization, *Journal of Food Engineering* 66, 211-217.
127. Stang, M., Schuchmann, H., and Schubert, H. (2001) Emulsification in high-pressure homogenizers, *Engineering in Life Sciences* 1, 151-157.
128. Leal-Calderon, F., Thivilliers, F., and Schmitt, V. (2007) Structured emulsions, *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 12, 206-212.
129. Joscelyne, S., and Trägårdh, G. (2000) Membrane emulsification - a literature review, *Journal of Membrane Science* 169, 107-117.
130. Lambrich, U., and Schubert, H. (2005) Emulsification using microporous systems, *Journal of Membrane Science* 257, 76-84.
131. Charcosset, C. (2009) Preparation of emulsions and particles by membrane emulsification for the food processing industry, *Journal of Food Engineering* 92, 241-249.
132. Saito, M., Yin, L., Kobayashi, I., and Nakajima, M. (2005) Preparation characteristics of monodispersed oil-in-water emulsions with large particles stabilized by proteins in straight-through microchannel emulsification, *Food Hydrocolloids* 19, 745-751.
133. Kobayashi, I., Nakajima, M., and Mukataka, S. (2003) Preparation characteristics of oil-in-water emulsions using differently charged surfactants in straight-through microchannel emulsification, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 229, 33-41.
134. Li, Y., Wang, T., Liang, W., Wu, C., Ma, L., Zhang, Q., Zhang, X., and Jiang, T. (2010) Ultrasonic Preparation of Emulsions Derived from Aqueous Bio-oil Fraction and 0# Diesel and Combustion Characteristics in Diesel Generator, *Energy & Fuels* 24, 1357-1378.
135. VMI_Pétrin&mélangeur. Agitation et Mélange ; Cas particulier des dispersions liquides-liquides et émulsions.
136. Karbstein, H., and Schubert, H. (1995) Developments in the continuous mechanical production of oil-in-water macro-emulsions, *Chemical Engineering and Processing* 34, 205-211.
137. El Omari, K., and Le Guer, Y. (2010) Alternate rotating walls for thermal chaotic mixing, *International Journal of Heat and Mass Transfer* 53, 123-134.

138. El Omari, K., and Le Guer, Y. (2010) Thermal Chaotic Mixing of Power-Law Fluids in a Mixer with Alternately-Rotating Walls, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*.
139. Raynal, F., and Gence, J. (1997) Energy saving in chaotic laminar mixing, *International Journal of Heat and Mass Transfer* 40, 3267-3273.
140. Fournanty, S., Le Guer, Y., El Omari, K., and Dejean, J. (2008) Laminar flow emulsification process to control the viscosity reduction of heavy crude oils, *Journal of Dispersion Science and Technology* 29, 1355-1366.
141. Fournanty, S. (2007) Etude d'un procédé d'émulsification laminaire pour la formation d'émulsions huiles lourdes dans eau., *Rapport de stage de Master Recherche, Université de Pau et des Pays de l'Adour*.
142. Newton, I. (1687) *Philosophiae naturalis principia mathematica*.
143. Salager, J. (1993) Surfactantes en solución acuosa, *cuaderno FIRP S201-A*.
144. Danov, K., Kralchevsky, P., and Ivanov, I. (2001) Dynamic processes in surfactant-stabilized emulsions, *Encyclopedic Handbook of Emulsion Technology*.
145. Salager, J. (2002) Surfactantes: Tipos y usos, *Cuaderno FIRP S 300*.
146. Aveyard, R., Binks, B., and Clint, J. (2003) Emulsions stabilised solely by colloidal particles, *Advances in Colloid and Interface Science* 100, 503-546.
147. Perro, A. (2006) Synthèse et valorisation de particules colloïdales de morphologie et de fonctionnalité de surface contrôlées, *Thèse de doctorat, Université de Bordeaux 1*.
148. Arditty, S., Schmitt, V., Giermanska-Kahn, J., and Leal-Calderon, F. (2004) Materials based on solid-stabilized emulsions, *Journal of Colloid and Interface Science* 275, 659-664.
149. Wiley, R. (1954) Limited coalescence of oil droplets in coarse oil-in-water emulsions, *Journal of Colloid Science* 9, 427-437.
150. Arditty, S., Whitby, C., Binks, B., Schmitt, V., and Leal-Calderon, F. (2003) Some general features of limited coalescence in solid-stabilized emulsions, *The European Physical Journal E: Soft Matter and Biological Physics* 11, 273-281.
151. Giermanska-Kahn, J., Schmitt, V., Binks, B., and Leal-Calderon, F. (2002) A new method to prepare monodisperse Pickering emulsions, *Langmuir* 18, 2515-2518.
152. Paillet, S., Grassl, B., and Desbrieres, J. (2009) Rapid and quantitative determination of critical micelle concentration by automatic continuous mixing and static light scattering, *Analytica chimica acta* 636, 236-241.
153. Hait, S., and Moulik, S. (2001) Determination of critical micelle concentration (CMC) of nonionic surfactants by donor-acceptor interaction with iodine and correlation of CMC with hydrophile-lipophile balance and other parameters of the surfactants, *Journal of Surfactants and Detergents* 4, 303-309.
154. Suradkar, Y., and Bhagwat, S. (2006) CMC determination of an odd carbon chain surfactant (C13E20) mixed with other surfactants using a spectrophotometric technique, *J. Chem. Eng. Data* 51, 2026-2031.
155. Griffin, W. (1949) Classification of surface-active agents by HLB, *J. Soc. Cosmet. Chem* 1, 97.
156. Becher, P. (1965) *Emulsions: theory and practice*.
157. Danley, D. (1988) Method for improving production of viscous crude oil, Google Patents.
158. Mine, Y., Shimizu, M., and Nakashima, T. (1997) Microfiltration and stabilization of egg yolk phospholipid emulsions by a microporous glass membrane, *Journal of the American Oil Chemists' Society* 74, 1255-1258.

159. Marquez, A., Palazolo, G., and Wagner, J. (2007) Water in oil (w/o) and double (w/o/w) emulsions prepared with spans: microstructure, stability, and rheology, *Colloid & Polymer Science* 285, 1119-1128.
160. Lim, H., Kassim, A., Huang, N., Yarmo, M., Yeong, S., Khiew, P., and Chiu, W. (2009) One-pot preparation of three-component oil-in-water high internal phase emulsions stabilized by palm-based laureth surfactants and their moisturizing properties, *COLLOID JOURNAL* 71, 660-667.
161. Tcholakova, S., Denkov, N. D., and Danner, T. (2004) Role of surfactant type and concentration for the mean drop size during emulsification in turbulent flow, *Langmuir* 20, 7444-7458.
162. Mabilie, C., Leal-Calderon, F., Bibette, J., and Schmitt, V. (2003) Monodisperse fragmentation in emulsions: Mechanisms and kinetics, *EPL (Europhysics Letters)* 61, 708.
163. Xuereb, C., Poux, M., and Bertrand, J. (2006) Agitation et mélange Aspects fondamentaux et applications industrielles, *Dunod ed. Paris*.
164. Thibault, F., and Tanguy, P. (2002) Power-draw analysis of a coaxial mixer with Newtonian and non-Newtonian fluids in the laminar regime, *Chemical Engineering Science* 57, 3861-3872.
165. Foucault, S., Ascanio, G., and Tanguy, P. (2005) Power characteristics in coaxial mixing: Newtonian and non-Newtonian fluids, *Ind. Eng. Chem. Res* 44, 5036-5043.
166. Delaplace, G., and Guerin, R. (2006) Mélange des produits pâteux: Caractéristiques d'un système agité, *Techniques de l'ingénieur. Agroalimentaire* 2.
167. Roustan, M. (1997) Agitation. Mélange: Caractéristiques des mobiles d'agitation.
168. Metzner, A., and Otto, R. (1957) Agitation of non-Newtonian fluids, *AIChE Journal* 3, 3-10.
169. Bombac, A., Zumer, M., and Zun, I. (2007) Power consumption in mixing and aerating of shear thinning fluid in a stirred vessel, *Chemical and biochemical engineering quarterly* 21, 131-138.
170. Doraiswamy, D., Grenville, R., and Etchells III, A. (1994) Two-score years of the Metzner-Otto correlation, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 33, 2253-2258.
171. Anne-Archard, D., Marouche, M., and Boisson, H. (2006) Hydrodynamics and Metzner-Otto correlation in stirred vessels for yield stress fluids, *Chemical Engineering Journal* 125, 15-24.
172. Rumscheidt, F., and Mason, S. (1962) Break-up of stationary liquid threads* 1, *Journal of Colloid Science* 17, 260-269.
173. Langevin, D. (2000) Influence of interfacial rheology on foam and emulsion properties, *Advances in Colloid and Interface Science* 88, 209-222.
174. Mason, T., and Bibette, J. (1996) Emulsification in viscoelastic media, *Physical Review Letters* 77, 3481-3484.
175. Hagedorn, J., Martys, N., and Douglas, J. (2004) Breakup of a fluid thread in a confined geometry: droplet-plug transition, perturbation sensitivity, and kinetic stabilization with confinement, *Physical Review E* 69, 56312.
176. Van Puyvelde, P., Vananroye, A., Cardinaels, R., and Moldenaers, P. (2008) Review on morphology development of immiscible blends in confined shear flow, *Polymer* 49, 5363-5372.
177. Walstra, P. (1993) Principles of emulsion formation, *Chemical Engineering Science* 48, 333-349.

178. Caubet, S., Le Guer, Y., Grassl, B., El Omari, K., and Normandin, E. (Article first published online: 18 MAR 2010) A low-energy emulsification batch mixer for concentrated oil-in-water emulsions, *AIChE Journal*, DOI: 10.1002/aic.12253.
179. Sanchez, M., Berjano, M., Guerrero, A., and Gallegos, C. (2001) Emulsification rheokinetics of nonionic surfactant-stabilized oil-in-water emulsions, *Langmuir* 17, 5410-5416.
180. Barby, D., and Haq, Z. (1982) Eur. Pat. 0060138.
181. Krajnc, P., Leber, N., Stefanec, D., Kontrec, S., and Podgornik, A. (2005) Preparation and characterisation of poly (high internal phase emulsion) methacrylate monoliths and their application as separation media, *Journal of Chromatography A* 1065, 69-73.
182. Deleuze, H., Maillard, B., and Mondain-Monval, O. (2002) Development of a new ultraporous polymer as support in organic synthesis, *Bioorganic & medicinal chemistry letters* 12, 1877-1880.
183. Bhumgara, Z. (1995) Polyhipe foam materials as filtration media, *Filtration & Separation* 32, 245-251.
184. Ottens, M., Leene, G., Beenackers, A., Cameron, N., and Sherrington, D. (2000) PolyHipe: A new polymeric support for heterogeneous catalytic reactions: Kinetics of hydration of cyclohexene in two-and three-phase systems over a strongly acidic sulfonated PolyHipe, *Ind. Eng. Chem. Res* 39, 259-266.
185. Barbetta, A., Dentini, M., Zannoni, E., and De Stefano, M. (2005) Tailoring the porosity and morphology of gelatin-methacrylate polyHIPE scaffolds for tissue engineering applications, *Langmuir* 21, 12333-12341.
186. Menner, A., Haibach, K., Powell, R., and Bismarck, A. (2006) Tough reinforced open porous polymer foams via concentrated emulsion templating, *Polymer* 47, 7628-7635.
187. Tai, H., Sergienko, A., and Silverstein, M. (2001) Organic-inorganic networks in foams from high internal phase emulsion polymerizations, *Polymer* 42, 4473-4482.
188. Graham, H. (1972) Determination of Carboxymethylcellulose with Chromotropic Acid, *Journal of Dairy Science* 55, 42-50.
189. Marchal, R., and Jeandet, P. (2009) Use of Enological Additives for Colloid and Tartrate Salt Stabilization in White Wines and for Improvement of Sparkling Wine Foaming Properties, *Wine Chemistry and Biochemistry*, 127-158.
190. Mallory, J., and Porter, M. (1972) Determination of sodium carboxymethylcellulose in detergent products, *Journal of the American Oil Chemists' Society* 49, 82-83.
191. Stankiewicz, A., and Moulijn, J. (2002) Process intensification, *Ind. Eng. Chem. Res* 41, 1920-1924.
192. Grossmann, I., and Westerberg, A. (2000) Research challenges in process systems engineering, *AIChE Journal* 46, 1700-1703.
193. Goulesque, N. (2007) Conception et fabrication mécanique d'un mélangeur continu basse énergie, *Rapport de stage, Master ENI Tarbes*.
194. Clause, D., Gomez, F., Dalmazzone, C., and Noik, C. (2005) A method for the characterization of emulsions, thermogravimetry: Application to water-in-crude oil emulsion, *Journal of Colloid and Interface Science* 287, 694-703.
195. Royon, L., and Guiffant, G. (2001) Heat transfer in paraffin oil/water emulsion involving supercooling phenomenon, *Energy conversion and management* 42, 2155-2161.
196. Pages, X., Morin, O., Birot, C., Gaud, M., Fazeuilh, S., and Gouband, M. Raffinage des huiles et des corps gras et élimination des contaminants, *John Libbey Eurotext*.
197. Lepine, O., Birot, M., and Deleuze, H. (2008) Influence of emulsification process on structure-properties relationship of highly concentrated reverse emulsion-derived materials, *Colloid & Polymer Science* 286, 1273-1280.

198. Gelderblom, H., Verweij, J., Nooter, K., and Sparreboom, A. (2001) Cremophor EL: the drawbacks and advantages of vehicle selection for drug formulation, *European Journal of Cancer* 37, 1590-1598.
199. Yin, D., Yang, W., Ge, Z., and Yuan, Y. (2005) A fluorescence study of sodium hyaluronate/surfactant interactions in aqueous media, *Carbohydrate research* 340, 1201-1206.
200. Rodriguez, M., Xuereb, C., Bertrand, J., and Salager, J. (2009) Influence of process variables on the mechanism of emulsification by inversion, *Presented at the 8th World Congress in Chemical Engineering, Montreal, Canada*,.
201. Yeo, L., Matar, O., De Ortiz, E., and Hewitt, G. (2000) Phase inversion and associated phenomena, *Multiphase Science and Technology* 12, 51-116.
202. Vaessen, G., Visschers, M., and Stein, H. (1996) Predicting catastrophic phase inversion on the basis of droplet coalescence kinetics, *Langmuir* 12, 875-882.
203. Efthimiadu, I., and Moore, I. P. T. (1994) Phase inversion of liquid-liquid dispersions produced between parallel shearing plates, *Chemical Engineering Science* 49, 1439-1449.
204. Salager, J. L., Anton, R., and Aubry, J. M. (2006) Formulation des émulsions par la méthode du HLD, *Techniques de l'ingénieur*.
205. Belhabri, M., Legrand, J., Le Sauze, N., and Arhaliass, A. (2004) On-line Determination of Particle Size Distributions in Flowing Dispersions, *Particle & Particle Systems Characterization* 21, 365-371.

Annexes

I. Publication AIChE : A low-energy emulsification batch mixer for concentrated oil-in-water emulsions

Dans cet Annexe I ne sont présentés que deux des sections de la publication [178]. Le contenu des autres sections apparaissant pour l'essentiel dans ce manuscrit. Pour faciliter la lecture de cet extrait, les références bibliographiques ont été reportées en note de bas de page, et les numérotations des Figures et des équations réinitialisées.

Un résumé des résultats présentés ici est effectué à la section 2.5 du manuscrit.

Effect of surfactant type and concentration

In these experiments, the only variable parameter was the concentration of surfactant used for the emulsification. Two non-ionic surfactants are compared: Triton X-100 and Triton X-405. Emulsions were made with a rotational speed of 90 rpm. The emulsification time chosen for the comparison was 780 seconds (13 minutes), which corresponds to the end of the first period of evolution of the mean droplet diameter during the mixing (for 15.9 wt% of Triton X-405, see section “Effect of the mixing time on the mean diameter”) and to the time at which the power is stabilized. For this timepoint, the mean droplet diameters were determined and compared (cf. Figure 1).

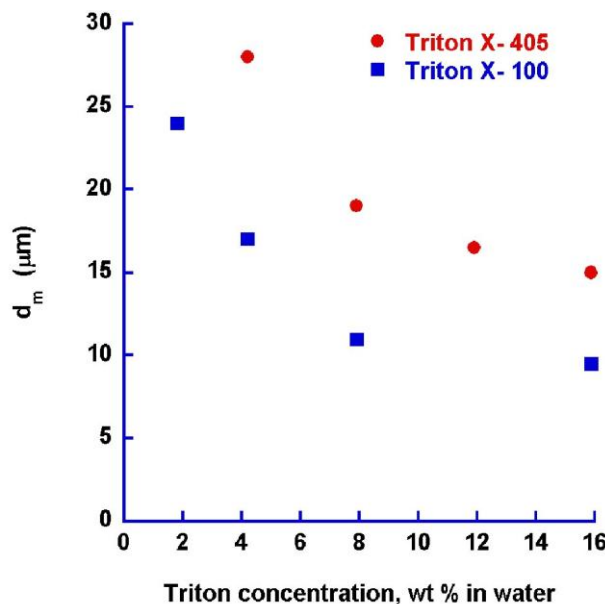


Figure 1: Evolution of the mean droplet diameter as function of the surfactant concentration for emulsions stabilized by Triton X-100 (squares) and Triton X-405 (circles).

For the two studied surfactants, the evolution of the mean droplet diameters presented two regions. In the first time period (region 1), the mean droplet diameter decreased rapidly, and in a second one (region 2), this diameter decreased slowly towards an asymptote. These two regions have also been observed by Tcholakova *et al.*²² for less concentrated emulsions made using turbulent flow with another non-ionic surfactant (Brij 58). These two regions are also called surfactant-poor-region (region 1) and surfactant-rich-region (region 2). The boundary between these two regions could be estimated for a concentration in surfactant about 12 wt% in water for the Triton X-405 and 8 wt% in water for Triton X-100.

For each concentration, emulsions made with Triton X-100 have a mean droplet size smaller than the one of emulsions made with Triton X-405. This could be explained by the fact that the values of the interfacial tension are smaller when Triton X-100 is used *i.e.* varying between 10^{-3} and 2.10^{-3} N.m⁻¹ rather than between 4.10^{-3} and 7.10^{-3} N.m⁻¹ for Triton X-405. For a same concentration of surfactant, the aqueous solutions have the same viscosity. The addition of Triton surfactant increases the viscosity of the aqueous solution from 10^{-3} Pa.s for water to only 6.10^{-3} Pa.s for a concentration of 15.9% wt%. Densities of the various aqueous solutions were found to be close and varying between 1 and 1.02.

The uniformity factor U was also determined for each emulsion *via* equation (5). At low and high concentrations of surfactant, emulsions were unimodal. However, those produced at low concentrations (below 4 wt% of surfactant in water) were unstable. Effectively, coalescence took place after one day, whereas emulsions made with higher concentrations of surfactant

²² Tcholakova S, Denkov ND, Danner T. Role of surfactant type and concentration for the mean drop size during emulsification in turbulent flow. *Langmuir*. 2004;20:7444–7458.

were quite stable even over a period of several months. According to the definition, emulsion are monodisperse when U is lower or equal to 0.25 and this is the case for all of the HIPR emulsions studied in this section.

Effect of salt

Within the context of a targeted application, such as petroleum, biomaterial engineering, pharmaceuticals, cosmetics, etc., it was interesting to evaluate the effect of added salt on the emulsification performance of HIPR emulsion via rheological behavior. An HIPR emulsion made with 30 g/L of salt (corresponding to the average salinity of sea water) in the initial surfactant mixture was compared to one produced classically, both with a rotational speed equal to 90 rpm and with Triton X-405 at a concentration of 15.9 wt% in water.

In section “Effect of the mean diameter on the rheological behavior”, we discussed the influence of the mean droplet diameter on HIPR rheological behavior.

Here, we compare the effect of shear rate on the viscosity and the evolution of storage and the loss modulus as functions of frequency between the two HIPR emulsions made with and without salt (cf. Figure 2). As was explained previously, these comparisons permit to indirectly compare the mean droplet diameter of these HIPR emulsions.

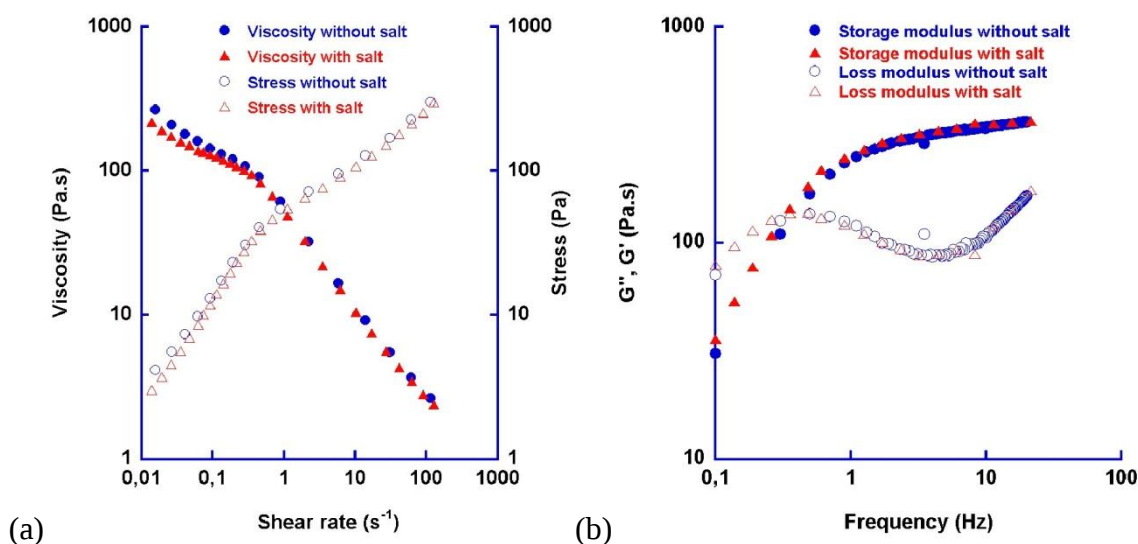


Figure 2: (a) Viscosity (closed symbols) and stress (open symbols) as functions of shear rate for emulsions made with (triangles) and without (circles) salt. (b) Evolution of the storage modulus G' (closed symbols) and the loss modulus G'' (open symbols) as functions of frequency for emulsions made with (triangles) and without (circles) salt.

II. Table des huiles, des solutions aqueuses, des viscosités, des gradients de vitesse et des tensions de surface utilisés pour la construction du diagramme de faisabilité

Dans la colonne résultat, les cases marquées X sont celles pour lesquelles l'émulsion très concentrée huile dans eau ne s'est pas réalisée

Phase huile	phase aqueuse	Viscosité de la phase huile [Pa.s]	Viscosité de la phase aqueuse [Pa.s]	Gradient de vitesse moyen [s ⁻¹]	Tension de surface [mN.m ⁻¹]	Résultats
Huile de ricin lot 1	Eau + 15.9% massique TX-405	3.4	4.0E-03	81	7.0	ETC
Huile de ricin lot 1	Eau + 15.9% massique TX-405	3.4	4.0E-03	54	7.0	ETC
Huile de ricin lot 1	Eau + 15.9% massique TX-405	3.4	4.0E-03	107	7.0	ETC
Huile de ricin lot 1	Eau + 15.9% massique TX-405	3.4	4.0E-03	36	8.0	ETC
Huile de ricin lot 1	Eau + 15.9% massique TX-405	3.4	4.0E-03	27	7.0	X
Huile de ricin lot 1	Eau + 20% massique glycérol + 15.9% massique TX-405	3.4	1.0E-02	81	6.5	ETC

Huile de ricin lot 1	Eau + 25% massique glycérol + 15.9% massique TX-405	3.4	1.4E-02	81	6.5	ETC
Huile de ricin lot 1	Eau + 30% massique glycérol + 15.9% massique TX-405	3.4	1.9E-02	81	7.0	X
Huile de ricin lot 1	Eau + 4% massique TX-405	3.4	2.0E-03	81	13.0	ETC
Huile de ricin lot 1	Eau + 7.9% massique TX-405	3.4	4.0E-03	81	10.5	ETC
Huile de ricin lot 1	Eau + 11.9% massique TX-405	3.4	4.0E-03	81	8.0	ETC
Huile de ricin lot 1	Eau + 15.9% massique TX-100	3.4	6.0E-03	81	1.1	ETC
Huile de ricin lot 1	Eau + 1.8% massique TX-100	3.4	1.2E-03	81	2.0	ETC
Huile de ricin lot 1	Eau + 4.2% massique TX-100	3.4	1.7E-03	81	1.5	ETC
Huile de ricin lot 1	Eau + 7.9% massique TX-100	3.4	2.0E-03	81	1.4	ETC
Huile de ricin lot 1	Eau + 20% massique glycérol + 15.9% massique TX-405	3.4	1.0E-02	27	6.5	X
Huile de ricin lot 1	Eau + 30% massique glycérol + 15.9% massique TX-405	3.4	1.9E-02	94	7.0	ETC
Huile de ricin lot 1	Eau + 20% massique glycérol + 15.9% massique TX-405	3.4	1.0E-02	45	6.5	X
Huile de ricin lot 1	Eau + 15.9% massique TX-405	3.4	4.0E-03	18	7.0	X

Huile de ricin lot 1	Eau + 4% massique TX-405	3.4	2.0E-03	54	13.0	ETC
Huile de ricin lot 1	Eau + 15.9% massique TX-100	3.4	6.0E-03	27	1.1	ETC
Huile de ricin lot 1	Eau + 4% massique TX-405	3.4	2.0E-03	36	13.0	ETC
Huile de ricin lot 1	Eau + 1.8% massique TX-100	3.4	1.2E-03	54	2.0	ETC
Huile de ricin lot 1	Eau + 4% massique TX-405	3.4	2.0E-03	27	13.0	X
Huile de ricin lot 1	Eau + 15.9% massique TX-100	3.4	6.0E-03	13	1.1	ETC
Huile de ricin lot 1	Eau + 4.2% massique TX-100	3.4	1.7E-03	9	1.5	ETC
Huile de ricin lot 1	Eau + 1.8% massique TX-100	3.4	1.2E-03	18	2.0	ETC
Huile de ricin lot 1	Eau + 4.2% massique TX-100	3.4	1.7E-03	18	1.5	ETC
Huile de ricin lot 1	Eau + 4.2% massique TX-100	3.4	1.5E-01	107	8.0	X
Huile de ricin lot 1	Eau + 10% massique glycérol + 15.9% massique TX-405	3.4	1.1E-02	40	6.0	X
Huile de ricin lot 1	Eau + 5% massique glycérol + 15.9% massique TX-405	3.4	8.3E-03	45	7.0	X
Huile de ricin lot 1	Eau + 30% massique acrylamide + 7.9% massique TX-405)	3.4	4.3E-03	81	5	ETC
Huile de ricin lot 1	Eau + 40% massique acrylamide + 7.9% massique TX-405)	3.4	4.4E-03	72	5	ETC

Huile de ricin lot 1	Eau + 18 g.L ⁻¹ polyacrylamide + 15.9% TX-405	3.4	1.6E-01	107	6.5	X
Huile de ricin lot 1	Eau + 11 g.L ⁻¹ polyacrylamide + 15.9% TX-405	3.4	3.0E-02	81	7.0	X
Huile de ricin lot 1	Eau + 5% massique glycérol + 15.9% massique TX-405	3.4	8.3E-03	54	7.0	ETC
Huile de ricin lot 1	Eau + 18 g.L ⁻¹ polyacrylamide + 15.9% TX-405	3.4	1.6E-01	81	6.7	X
Huile de ricin lot 1	Eau + 18 g.L ⁻¹ polyacrylamide + 15.9% TX-405	3.4	2E-01	54	6.7	X
Huile de ricin lot 1	Eau + 11 g.L ⁻¹ polyacrylamide + 15.9% TX-405	3.4	6.1E-02	107	6.9	X
Huile de ricin lot 1	Eau + 11 g.L ⁻¹ polyacrylamide + 15.9% TX-405	3.4	7.7E-02	54	6.9	X
Huile de ricin lot 2	Eau	5.2	1.0E-03	107	21.0	X
Huile de ricin lot 2	Eau	5.2	1.0E-03	81	21.0	X
Huile de ricin lot 2	Eau + 15.9% massique TX-405	5.2	4.0E-03	81	7.0	ETC
Huile de ricin lot 2	Eau + 15.9% massique TX-405	5.2	4.0E-03	36	7.0	ETC
Huile de ricin lot 2	Eau + 15.9% massique TX-405	5.2	4.0E-03	27	7.0	ETC
Huile de ricin lot 2	Eau + 15.9% massique TX-405	5.2	4.0E-03	9	7.0	X

Huile de ricin lot 2	Eau + 15.9% massique TX-405	5.2	4.0E-03	18	7.0	X
Huile d'olive	Eau + 15.9% massique TX-405	0.08	4.0E-03	107	6.0	X
Huile moteur	Eau + 15.9% massique TX-405	0.3	4.0E-03	107	6.0	X
Huile silicone Dow Corning	Eau + 15.9% massique TX-405	11.8	4.0E-03	9	10.0	X
Huile silicone Dow Corning	Eau + 15.9% massique TX-405	11.8	4.0E-03	27	10.0	ETC
Huile silicone Dow Corning	Eau + 15.9% massique TX-405	11.8	4.0E-03	18	10.0	ETC
Huile silicone Dow Corning	Eau + 15.9% massique TX-405	11.8	4.0E-03	13	10.0	ETC
Huile silicone Dow Corning	Eau + 4% massique TX-405	11.8	2.0E-03	54	12.0	ETC
Huile silicone Dow Corning	Eau + 4% massique TX-405	11.8	2.0E-03	27	12.0	ETC

Huile silicone Dow Corning	Eau + 1.8% massique TX-100	11.8	1.2E-03	54	3.0	ETC
Huile silicone Dow Corning	Eau + 7.9% massique TX-405	11.8	4.0E-03	9	11.0	X
Huile silicone Dow Corning	Eau + 1.8% massique TX-100	11.8	1.2E-03	36	3.0	ETC
Huile silicone Dow Corning	Eau + 1.8% massique TX-100	11.8	1.2E-03	18	3.0	ETC

III. Thermal properties of non crystallizable oil-in-water highly concentrated emulsions

A. Jamil^{a,b}, S. Caubet^{a,c}, B. Grassl^c, T. Kousksou^a, K. El Omari^a, Y. Zeraoui^a, Y. Le Guer^{a,*}

^a Laboratoire de Thermique Energétique et Procédés (LaTEP)

Université de Pau et des Pays de l'Adour (UPPA) – IFR – A. Jules Ferry - 64000 Pau

^b Ecole Supérieure de Technologie de Fès - Route d'Imouzzer B.P.2427 - Atlas Fès 30000

^c Institut Pluridisciplinaire de Recherche Environnement et Matériaux (IPREM UMR 5244) -

Equipe de Physique et Chimie des Polymères (EPCP),

Université de Pau et des Pays de l'Adour (UPPA) - Hélioparc – Av. P. Angot - 64000 Pau

* yves.leguer@univ-pau.fr

Submitted on September 30 2010, for the special issue 8th EUFOAM 2010 of the journal Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.

Cette Annexe III présente alors les résultats relatifs à l'étude par calorimétrie différentielle à balayage, des émulsions très concentrées ETC₉₁ effectuées à la section 2.4 de cette thèse, avec le MDB-Cuv, pour une vitesse de rotation du gros barreau Ω de 90 rpm. Les paragraphes de la section 2 de l'article présentant le MDB-Cuv, les fluides, ainsi que la méthode employée afin de déterminer la taille des gouttes, ne seront pas reportées ici ; se référer aux paragraphes 2.1.1.2, 2.1.2 et 2.1.3.2 de ce manuscrit. Pour faciliter la lecture de cet extrait, les références bibliographiques ont été reportées en note de bas de page, et les numérotations des Figures et des équations réinitialisées.

1. Introduction

Concentrated emulsions are encountered at many stages in different chemical, food, pharmaceutical or petroleum processes. A good knowledge of the properties of concentrated emulsions is necessary to improve the efficiency of industrial processes. Emulsions properties such as drop size distribution and rheological and stability behaviors are known to depend upon the combined effects of the physico-chemical formulation, composition and stirring features used during the emulsification process. The properties of the interfacial film between droplets and the nature of the adsorbed layer at their surfaces are also important for the

stability of concentrated emulsions²³. The thermodynamic stability is highly dependent on temperature (*i.e.*, when cooling or heating is concerned). These situations with changes in temperature can be encountered in the transportation and storage of emulsified products. In this work, we are interested in the crystallization of an oil-in-water (O/W) concentrated emulsion for which the dispersed oil phase (castor oil) remains liquid during the cooling process.

Several authors have studied the crystallization behavior of O/W emulsions, but these studies are limited in that (i) the emulsions were not concentrated or (ii) only the droplets were subject to crystallization²⁴ or partial crystallization²⁵.

In the present study, the concentrated emulsion is produced with a low energy mixing process (a two-rod mixer) that we have recently developed^{26,27}.

Emulsions may be characterized by different techniques, most of which are based on the analysis of the droplet size distributions. However, several of these methods are inappropriate for the study of concentrated emulsions; they require the relaxation of droplets into spheres, and thus it is impossible to characterize the interfacial properties in the concentrated case. To overcome this difficulty, we propose to use differential scanning calorimetry (DSC) for the characterization of the thermal behavior of highly concentrated emulsions without dilution. DSC is one of the most commonly used techniques for thermal characterization of physico-chemical transformations of various materials and can also be used for emulsions^{28,29}. DSC involves monitoring the heat exchange between the sample and a reference, either versus time at constant temperature or versus temperature during a heating or cooling process.

In this work, we study the undercooling and crystallization phenomena of different emulsions of castor oil in a water surfactant mixture for different droplet size distributions obtained from different emulsification times. Another part of our work concerns the evaluation of the specific heat capacities of the emulsions, which highlights some unknown and interesting surface-to-volume interfacial effects.

²³ J. Bibette, Stability of thin films in concentrated emulsions. *Langmuir* 8 (1992) 3178-3182.

²⁴ J.N. Coupland, Crystallization in emulsions. *Current Opinion in Colloid and Interface Science* 7 (2002) 445-450.

²⁵ F. Thivilliers *et al.*, Thermally induced gelling of oil-in-water emulsions comprising partially crystallized droplets: the impact of interfacial crystals. *Langmuir* 24 (2008) 13364-13375.

²⁶ S. Fournanty *et al.*, Laminar flow emulsification process to control the viscosity reduction of heavy crude oils. *J. of Dispersion Science and Technology* 10 (2008), 1355-1366.

²⁷ S. Caubet *et al.*, Low-energy emulsification batch mixer for concentrated oil-in-water emulsions. *AIChE J.* 2010 (in press) -DOI: 10.1002/aic.12253 (on line).

²⁸ D.Clausse *et al.*, Morphology characterization of emulsions by differential scanning calorimetry. *Advances in Colloid and Interface Science* 17, 1-3 (2005) 59-74.

²⁹ A. Jamil *et al.*, Isothermal and non-isothermal melting of the binary solution inside an emulsion, *Thermochimica Acta* 460, 1-2 (2007) 22-27.

2. Materials and methods

2.4. Differential Scanning Calorimetry analysis

Thermal analysis of the concentrated O/W emulsion was carried out using a PYRIS DIAMOND DSC7 of PerkinElmer. The temperature scale of the instrument was carefully calibrated by the melting point of pure ice (273.15 K or 0°C) and mercury (234.32 K or -38.82 °C). The principle of the power-compensation used for dispersed droplets is widely detailed in ³⁰ and ³¹, and a sketch of this system is given in Fig. 2 (a). The experimental cell consists of a cylindrical cell of height $Z_0 = 1.1$ mm and radius $R = 2.215$ mm (cf. Fig. 2 (b)).

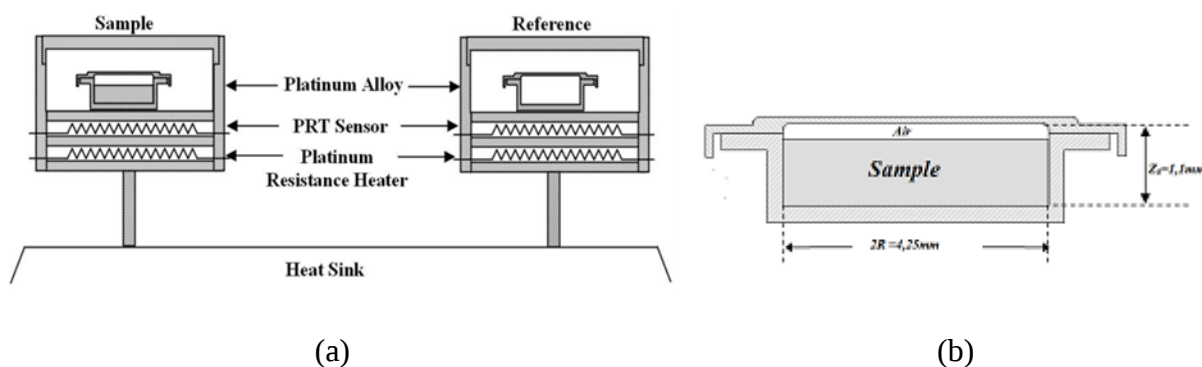


Figure 2: (a) Scheme of the DSC apparatus (b) Scheme of the DSC sample cell.

The apparatus gives the energy flux Φ , which is the difference between the heat powers maintaining the plate, with the active cell containing the emulsion and the plate with the reference cell. The parameter β is the heating rate of the reference cell. The DSC experiments were conducted by placing 10 mg of each emulsion sample in a standard aluminum DSC sample pan. Each emulsion sample was cooled and heated from 20 to -30°C and vice-versa. A sketch of a typical thermogram obtained by DSC during the cooling and heating of an emulsion sample is given in Fig. 3, where ΔT represents the supercooling degree, *i.e.*, the difference between the equilibrium melting and crystallization temperatures.

³⁰ A. Jamil et al., Isothermal and non-isothermal melting of the binary solution inside an emulsion, *Thermochimica Acta* 460, 1-2 (2007) 22-27.

³¹ T. Kouksou et al., DSC study and computer modeling of the melting process in ice slurry, *Thermochimica Acta*, 448 (2006) 123-129.

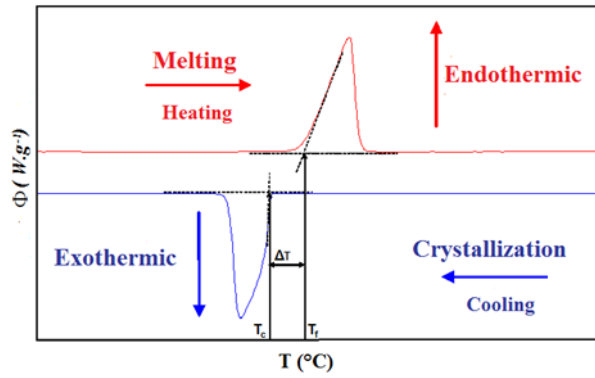


Figure 3: Sketch of a thermogram obtained by DSC during cooling and heating of a sample. ΔT is the supercooling degree.

3. Results and discussion

3.1 Emulsification results

During the emulsification process, for a rotational speed of 90 rpm and at different times ($\tau = 3; 4; 5; 7; 9; 11; 13; 18; 23; 30$ min), a sample of the emulsion was taken for analysis by DSC. Optical photomicrograph examples of the concentrated emulsions obtained are shown in Fig. 4. The concentrated emulsions present multifaceted shapes. A thin interfacial film with Plateau borders is visible between the compressed droplets.

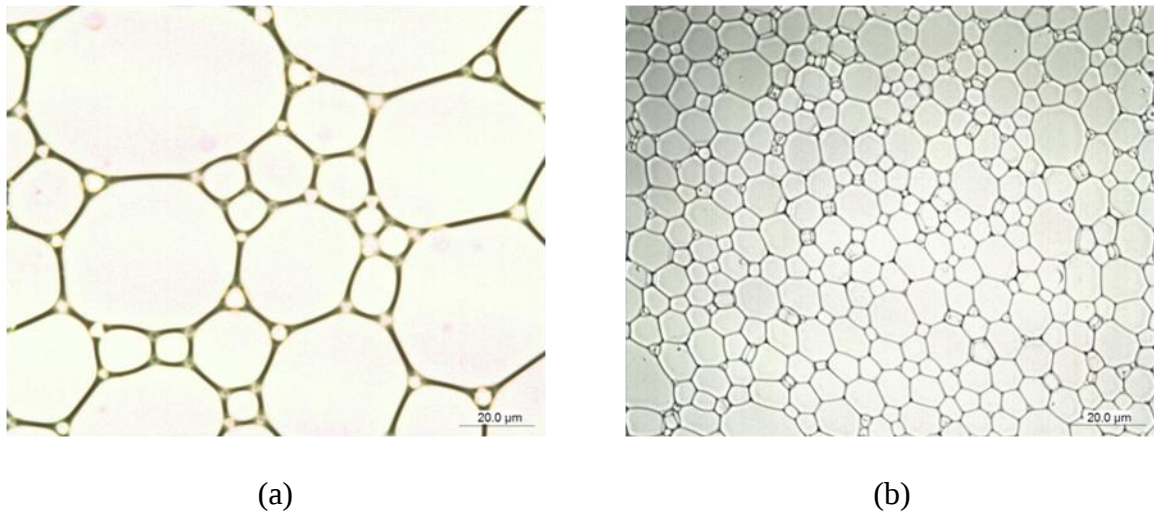


Figure 4: Optical photomicrographs of concentrated emulsions obtained at different emulsification times: (a) 3 min and (b) 23 min. The scale bar is 20 μm .

For each emulsification time, following the procedure indicated in section 2.3, we determined the drop size distribution to calculate the mean volume-surface diameter d_{32} (i.e., the Sauter mean diameter), as shown in Fig. 5 for two emulsification times. The distributions evolve from a Gaussian shape for short mixing times towards a log-normal shape for long mixing times. The evolution of the Sauter mean diameter d_{32} for the relaxed droplets is given

in Fig. 6; it decreases during the emulsification process following a power law within the considered time range. The main mechanical and physical aspects involved in the different steps of the emulsification kinetics are described in detail in our previous work³².

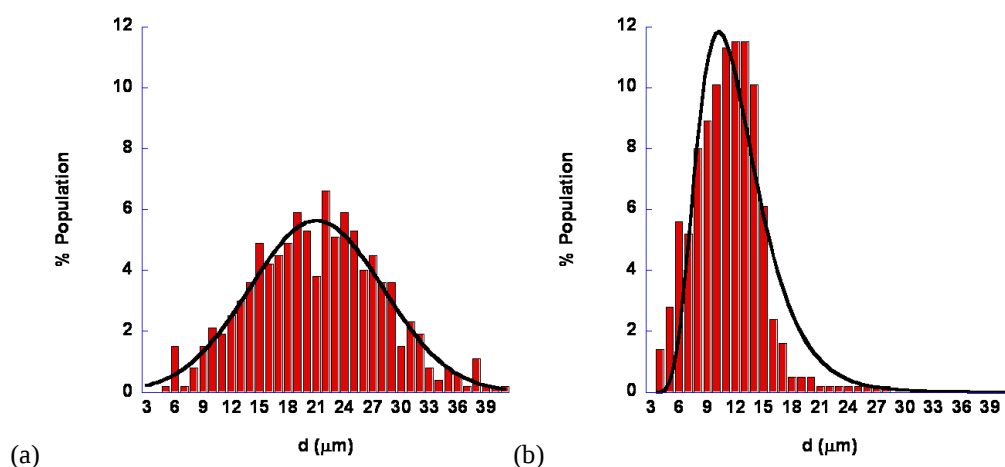


Figure 5: Droplet size distributions obtained during emulsification in the two-rod mixer after emulsification time of (a): 6 min (with a Gaussian fit) and (b) 40 min (with a log-normal fit).

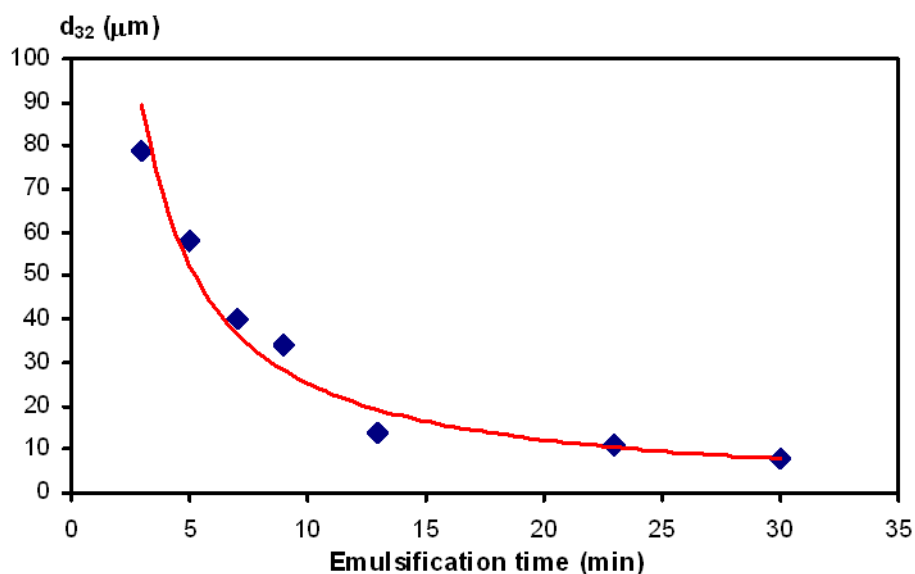


Figure 6: Evolution of the Sauter droplet diameter d_{32} as function of the emulsification time. Points are experimental data, and the line is a power-law fit.

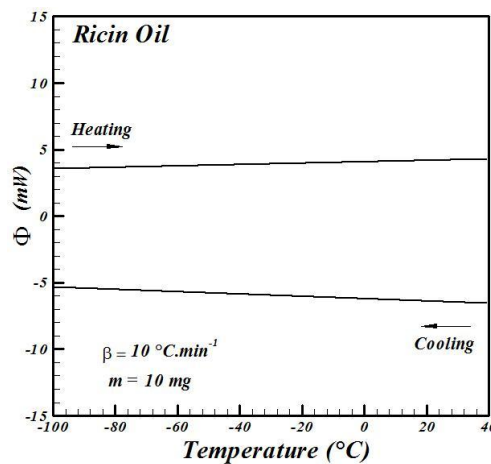
³² S. Caubet et al., Low-energy emulsification batch mixer for concentrated oil-in-water emulsions. AIChE J. 2010 (in press) -DOI: 10.1002/aic.12253 (on line).

3.2 DSC results on bulk samples

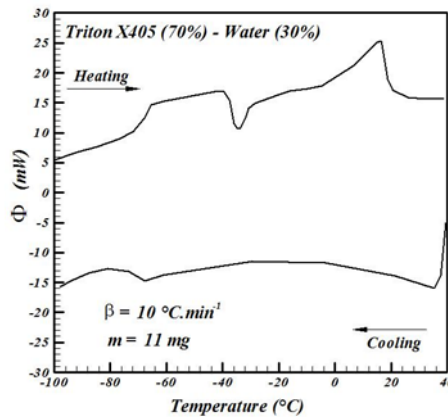
Before analyzing the emulsion samples by DSC, we made calorimetric measurements on the castor-oil sample and on the Triton X-405 surfactant mixture as provided by the supplier (*i.e.*, 70% surfactant – 30% water).

Figure 7(a) shows the thermogram of the castor oil sample. No phase change appears during the cooling and heating of the sample for the temperature range considered (40 °C to –100 °C). This result indicates that the castor oil has an amorphous behavior. Consequently, the oil phase will not be subject to solidification during the cooling of the concentrated emulsions; thus, only the aqueous phase will crystallize.

Figure 7(b) displays the thermogram of the water-surfactant mixture. Contrarily to what is observed for the castor oil, different phase transitions are evident. During the cooling, a vitrification is observed due to a glass transition near –70 °C. When the sample is heated, we observe a devitrification phenomenon (a change from a glassy state to a rubbery state) followed by a crystallization during warming and, finally, by a melting peak.



(a)



(b)

Figure 7: Thermograms obtained by DSC during the cooling and heating of a sample of (a) castor (or ricin oil) and (b) water-surfactant mixture.

3.3 Melting and crystallization kinetics on emulsion samples

The TRM is able to produce, from the same initial proportion of products, concentrated emulsions with varying mean droplet size; the mean size decreases as the emulsification time increases (see Fig. 4 to 6). As the surface-to-volume ratio increases during the emulsification process, the interfacial film thickness of the concentrated emulsion decreases with the duration of emulsification. The result of this process is the generation of a complex three-dimensional network of connected and continuous films of water-surfactant solution. Only this complex film network crystallizes during the cooling of the emulsion sample inside the DSC cell because the castor oil presents amorphous behavior, as shown in the previous section. Following the analysis of Golemanov et al.³³, considering the surfactant adsorption value at the interface (typically 2 mg/m²), the minimal surfactant concentration needed to obtain a stable emulsion with a given d_{32} is obtained from the following equation:

$$C_{MIN}^{INI} \approx \frac{1.2\phi}{d_{32}(1-\phi)}$$

where C^{INI} is the initial surfactant concentration before emulsification. If we consider the oil volume fraction of our concentrated emulsions as $\Phi = 0.91$ and a minimal d_{32} around 10 μm (relaxed droplets) obtained for a long emulsification time (see Fig. 6), we need about 1.21 wt. % of water-soluble surfactant to stabilize the emulsion. The surfactant concentration used here is 15.9 wt% in water, which is well above the value of 1.21 wt%. Thus, even if we consider an increase of the interface area due to the compression of the droplets in the concentrated emulsion, we can reasonably assume that there is sufficient surfactant present in the water phase to fully saturate the oil surface as the mean droplet size of the emulsion decreases (*i.e.*, when the emulsifying time increases). This fact was indirectly confirmed by the stability of the concentrated emulsions observed during several weeks. Thus we can assume that the droplet surface composition is invariant with emulsification time. However, the surfactant concentration decreases in the water phase as the mean droplet size decreases in the liquid films and in the Plateau borders.

For each of the samples of the concentrated emulsion taken at the different emulsification times, we performed a DSC analysis at a cooling rate of $\beta = -5^\circ\text{C}/\text{min}$. Fig. 8(a) shows the thermogram of a sample analyzed after 4 min of emulsification. The equilibrium melting temperature obtained is -0.7°C and is determined from the DSC curves for different heating rates β during the heating phase of the emulsion sample at $\tau = 4$ min (see

³³ K. Golemanov et al., Selection of surfactants for stable paraffins-in-water dispersions, undergoing solid-liquid transition of the dispersed particles. *Langmuir* 22 (2006) 3560-3569.

Fig. 8(b) and cf. reference ³⁴ for more details about the determination method). The same equilibrium melting temperature was found for the different emulsifying times (curves not presented here). This result indicates that, as expected, the melting occurs at thermodynamical equilibrium, and the DSC measurements are precise. The value of this equilibrium melting temperature and the smooth curvature before the jump in the melting curve, which is characteristic of binary solutions, reveal the presence of the surfactant in the aqueous phase.

Based on Fig. 8(a), the shift between the equilibrium melting temperature and the temperature of the start of crystallization represents the supercooling degree, as is illustrated in the sketch in Fig. 3. From a thermodynamic point of view, this phenomenon can be explained by the fact that the energy released by the solidification process (the latent heat of fusion) does not compensate the energy spent to create the new solid-liquid interface. Thus, the liquid will continue to cool (under the equilibrium melting temperature) without crystallizing until a local balance between these two energies is reached (at the crystallization temperature). Thus a supercooling degree ΔT of 9.56°C is obtained for the emulsification time $\tau = 4$ min.

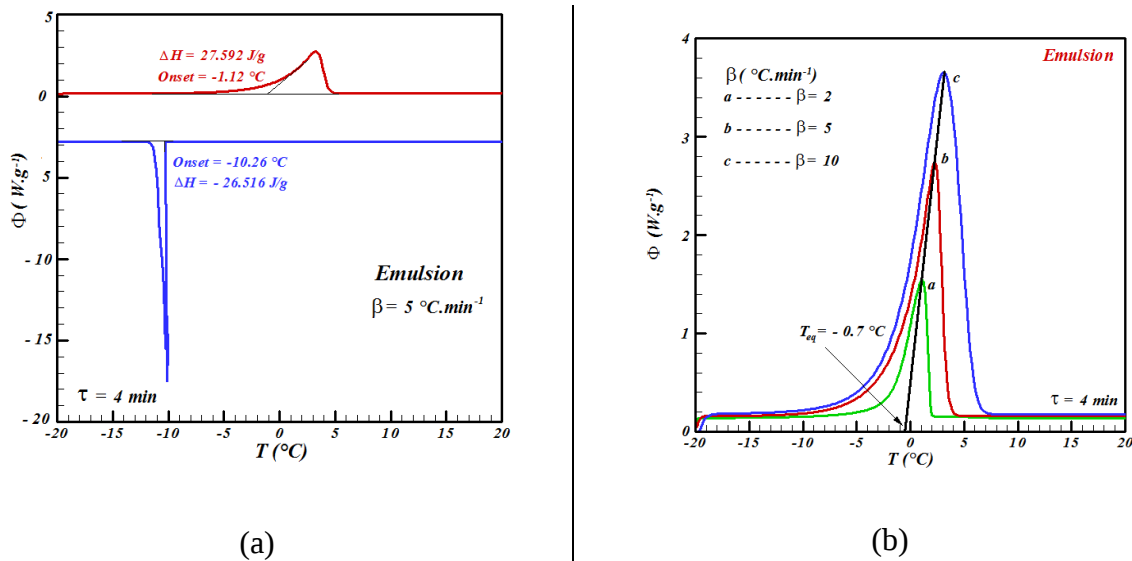


Figure 8: (a) Experimental thermogram for the concentrated emulsion after 4 min of emulsification in the TRM. (b) Melting curves for different β used for the determination of the equilibrium temperature.

In Fig. 9(a), we plotted the DSC curves obtained during the cooling for the concentrated O/W emulsions at different emulsification times. We can observe that the crystallization temperature of the water-surfactant solution decreases as the emulsification time increases, i.e., as the mean droplets diameter decreases. The Fig. 9(b) represents the evolution of the crystallization temperature as function of the emulsification time. We observe

³⁴ T. Kousksou et al., Equilibrium liquidus temperature of binary mixtures from differential scanning calorimetry, Chem. Eng. Sci., 62, 6516-6523, 2007.

a remarkable linear dependence with time of the crystallization temperature. This effect can be related to the increase of the confinement of the water-surfactant solution in the film network (and Plateau borders) when the mean size diameter decreases (see Fig. 6). A longer emulsification time tends to increase the supercooling required for crystallization in the film network over that of bulk water-surfactant solution.

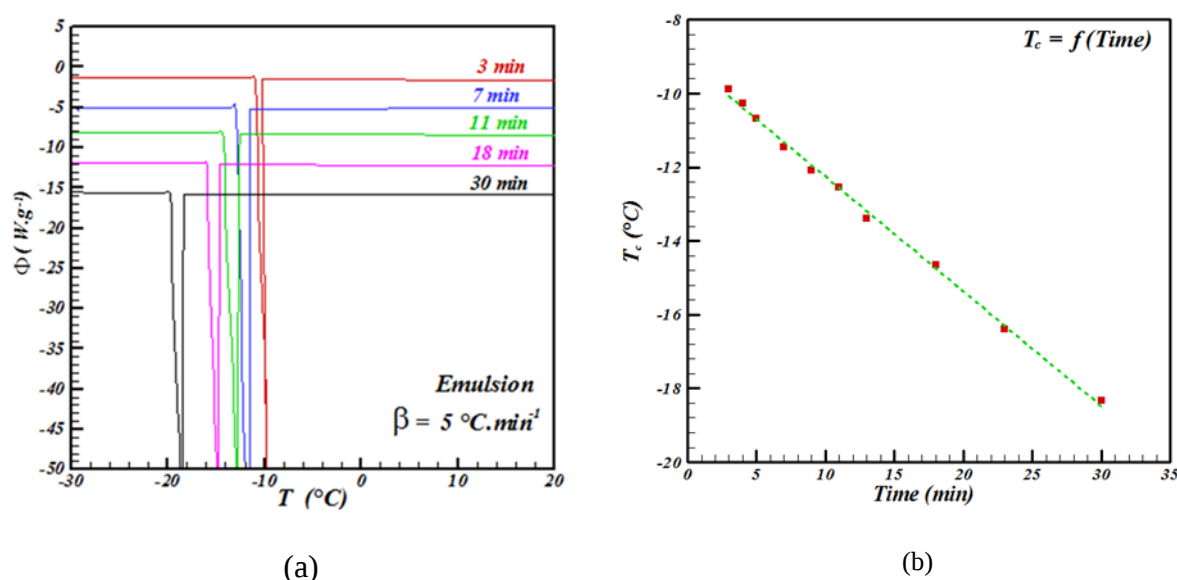


Figure 9: (a) DSC curves during the cooling for the concentrated O/W emulsions obtained at different emulsification times. (b) Temperature of crystallization T_c of the concentrated oil-in-water emulsion measured by DSC as function of the emulsification time.

To our knowledge, this work represented the first time that this type of behavior has been observed for a concentrated O/W emulsion with a non-crystallizable oil. We hypothesize that the thin films crystallize by a heterogeneous mechanism and by surface heterogeneous nucleation (with an immersion freezing mode for ice nucleation, because the surfactant surface is completely covered by the liquid aqueous phase³⁵). The reason for the shift of the crystallization temperature can be associated with the number of foreign crystallization nuclei, which, within the confined water-surfactant phase, are distributed among the complex film network at very different locations. It is also known that the supercooling degree is related to the volume of the crystallizing sample: the smaller the volume, the higher the supercooling degree. Thus, we can advance a second explanation stating that small droplet mean radius, with thinner water-surfactant film, results in higher supercooling degree.

³⁵ B. Zobrist et al., Heterogeneous ice nucleation in aqueous solutions: the role of water activity. J. Phys. Chem. A, 112 (2008) 3965-3975.

A similar phenomenon was already observed for alkane O/W miniemulsions^{36, 37, 38} or hexadecane droplets embedded in nanocapsules³⁹; however, in those cases the mechanism of supercooling and crystallization is due to the confinement effects inside the droplets.

Recently S.J. Cooper et al.⁴⁰ have shown that, in sufficiently small confining volumes, the crystallization temperature depends on the availability of crystallizing material and not on the magnitude of the energy barrier (there is no reliance on the Gibbs-Thomson equation, which is often modeled to predict the critical nucleus size).

As seen in section 3.1, the emulsion samples analyzed at different mixing times are characterized by their mean Sauter diameter d_{32} from the relaxed droplets of the compressed emulsion. The area per unit of volume of the dispersed phase of a concentration ϕ is expressed as follows:

$$A = \frac{6\phi}{d_{32}}$$

As Φ do not change during the emulsification process, the interfacial area will be directly proportional to $1/d_{32}$.

In Figure 10, we plotted the evolution of the supercooling degree $\Delta T = T_{eq} - T_c$ as function of the inverse of the Sauter diameter d_{32} . Taking into account the definition of d_{32} , the results show an exponential dependence of the supercooling degree with the interfacial area of the relaxed droplets of the concentrated emulsion.

³⁶ J.N. Coupland, Crystallization in emulsions. *Current Opinion in Colloid and Interface Science* 7 (2002) 445-450.

³⁷ E. Dickinson, et al., Crystallization in oil-in-water emulsions containing liquid and solid droplets. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 81-13 (1993) 273-279.

³⁸ R. Montenegro, K. Landfester. Metastable and stable morphologies during crystallization of alkanes in miniemulsion droplets. *Langmuir*, 19 (2003) 5996–6003.

³⁹ E.V. Fette, et al., Crystallization and melting transitions of hexadecane droplets in polystyrene nanocapsules. *J. Phys. Chem. B*, , 112 (2008) 5403-5411.

⁴⁰ S.J. Cooper et al., A simple classical model for the predicting onset of crystallization temperatures on curved substrates and its implications for phase transitions in confined volumes. *J. Chem. Phys.* 129-12 (2008) 124715.

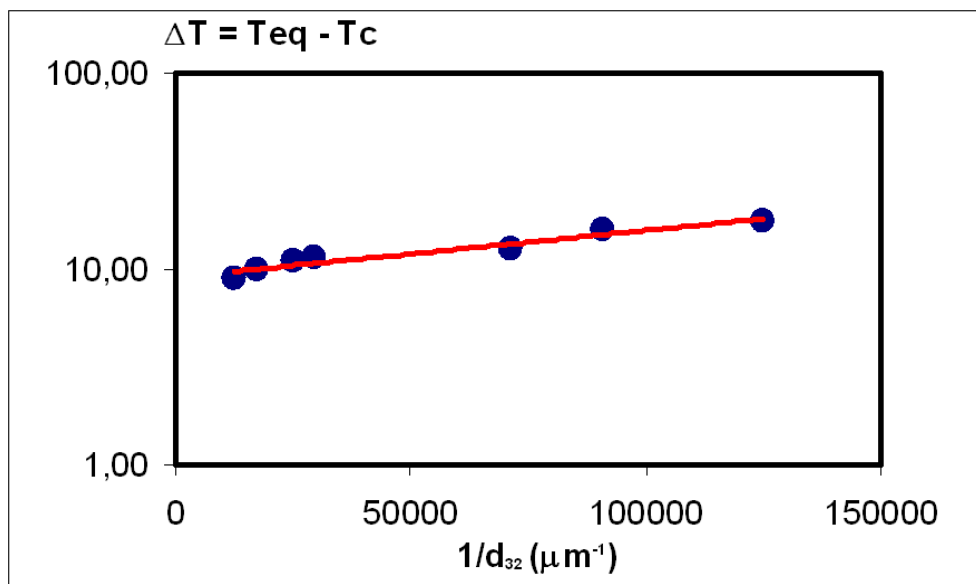


Figure 10: Evolution of the supercooling degree $\Delta T = T_{eq} - T_c$ as function of the inverse of the Sauter diameter d_{32} .

3.4 Heat capacities of the concentrated emulsions samples

Knowing of the specific heat capacity C_p is very important for engineering applications which involve heating or cooling processes. For a given liquid in the bulk phase, it represents the amount of heat that is necessary to change its temperature by a given amount. Thus, the heat capacity of a liquid sample is directly proportional to its mass.

Despite the importance of the knowing the thermophysical property that represents the specific heat capacity of an emulsion, very few studies in the literature concern O/W emulsions. In this section, we investigate the heat capacity of the concentrated emulsions at different emulsification times from the DSC measurements⁴¹. Each sample studied contains the same proportions of materials (oil, water, surfactant), but the morphology of the emulsion changes.

Figure 11 displays the evolution of the specific heat capacity of the different samples taken at different times during the emulsification process.

We find that the specific heat capacity is dependent on the surface to volume ratio of the emulsion (which increases with the emulsification time). It is clear that the specific heat capacity increases with the growth of the interfacial area. This effect is observed for different temperature levels (from 5 °C to 20 °C) and is reproducible.

⁴¹ X. Zhao et al., Heat Capacities of Five Mixtures and Emulsion of Buna-S. J. Chem. Eng. Data 51-3 (2006) 867–870.

We suppose the following explanation for this effect. Because the heat capacity measurements are performed at thermal equilibrium (see ref. ^{42, 43} for the illustration of the thermal inertia effect on the evaluation of C_p), we suppose that the most probable cause of the C_p dependence on the emulsion morphology is a structural effect. The apparent C_p is a function of the structure of the emulsion itself, and it corresponds to the sum of three contributions: the specific heat capacities of the water (plus surfactant which remains in the continuous phase), the castor oil and the interface. This interface, which increases in area with the emulsification time, has an interfacial energy contribution that becomes important as more oil/water interface is created when the mean droplet radius decreases. From this explanation, we hypothesize that the volume-to-surface ratio of the emulsion plays a crucial role in the determination of the specific heat capacity of the emulsion via the storage of thermal energy in the interface between the continuous and dispersed phases.

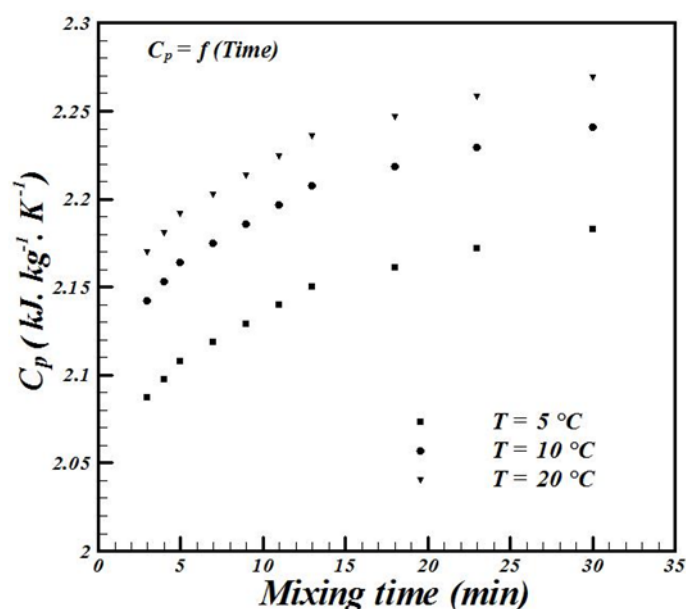


Figure 11: Specific heat capacity of the concentrated emulsion as a function of the emulsification time at three temperature 5 °C, 10°C and 20°C.

4. Conclusion

We have studied a concentrated non-crystallizable castor-oil-in-water emulsion by DSC for different drop size distributions obtained with a low-energy two-rod mixer. We have found that crystallization of water in a highly concentrated castor O/W emulsion is distinct from the crystallization of water in the bulk, as was already observed for water droplets in

⁴² T. Kouksou et al., Effect of heating rate and sample geometry on the apparent specific capacity: DSC applications (preprint).

⁴³ T. Kouksou et al., Effect of heating rate and sample geometry on the apparent specific capacity: DSC applications (preprint).

W/O emulsions and for the crystallization of alkanes in tiny spherical volumes dispersed in water.

For the castor-oil-in-water concentrated emulsions studied, the crystallization temperature of the water-surfactant solution decreases linearly with the emulsification time. When the emulsification time increases, the mean droplet size and the interfacial film thickness decrease, whereas the interfacial area between oil and water phases increases. Thus, the crystallization temperature decreases (and the supercooling degree increases) when the mean droplet size of the emulsion sample is reduced, illustrating confinement effects. The supercooling degree is shown to be exponentially proportional to the interfacial area of the relaxed droplets.

Our results also clearly show the importance of the interfacial energy between the dispersed and continuous phases for the evaluation of the heat capacity of highly concentrated emulsions.