



HAL
open science

Étude expérimentale d'un procédé de cristallisation en émulsion huile dans eau : application au distéarate d'éthylène glycol

Abir Khalil

► **To cite this version:**

Abir Khalil. Étude expérimentale d'un procédé de cristallisation en émulsion huile dans eau : application au distéarate d'éthylène glycol. Alimentation et Nutrition. Université Claude Bernard - Lyon I, 2011. Français. NNT : 2011LYO10272 . tel-00862852

HAL Id: tel-00862852

<https://theses.hal.science/tel-00862852v1>

Submitted on 17 Sep 2013

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.

**Laboratoire d'Automatique et de Génie des Procédés
(LAGEP UMR 5007)**

N° d'ordre : 272-2011

Année 2011

THESE DE L'UNIVERSITE DE LYON

présentée
devant L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON 1

Ecole Doctorale de Chimie de Lyon

Pour l'obtention du
DIPLOME DE DOCTORAT
(arrêté du 7 août 2006)
Spécialité Génie des Procédés

par
Abir KHALIL
Ingénieur ITECH Lyon

**Etude expérimentale d'un procédé de
cristallisation en émulsion huile dans eau :
Application au distéarate d'éthylène glycol**

Directeur de thèse : Monsieur Jean Paul KLEIN

Jury :	Madame Sophie CHARTON	
	Monsieur Yves CHEVALIER	
	Monsieur Frédéric GRUY	Rapporteur
	Monsieur Jean Paul KLEIN	Directeur de thèse
	Monsieur Mathieu OULLION	
	Monsieur François PUEL	
	Monsieur Alain RIVOIRE	
	Monsieur Stéphane VEESLER	Rapporteur

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1

Président de l'Université

M. A. Bonmartin

Vice-président du Conseil d'Administration

M. le Professeur G. Annat

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

M. le Professeur D. Simon

Vice-président du Conseil Scientifique

M. le Professeur J-F. Mornex

Secrétaire Général

M. G. Gay

COMPOSANTES SANTE

Faculté de Médecine Lyon Est – Claude Bernard

Directeur : M. le Professeur J. Etienne

Faculté de Médecine et de Maïeutique Lyon Sud – Charles Mérieux

Directeur : M. le Professeur F-N. Gilly

UFR d'Odontologie

Directeur : M. le Professeur D. Bourgeois

Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques

Directeur : M. le Professeur F. Locher

Institut des Sciences et Techniques de la Réadaptation

Directeur : M. le Professeur Y. Matillon

Département de formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine

Directeur : M. le Professeur P. Farge

COMPOSANTES ET DEPARTEMENTS DE SCIENCES ET TECHNOLOGIE

Faculté des Sciences et Technologies

Directeur : M. le Professeur F. Gieres

Département Biologie

Directeur : M. le Professeur F. Fleury

Département Chimie Biochimie

Directeur : Mme le Professeur H. Parrot

Département GEP

Directeur : M. N. Siauve

Département Informatique

Directeur : M. le Professeur S. Akkouche

Département Mathématiques

Directeur : M. le Professeur A. Goldman

Département Mécanique

Directeur : M. le Professeur H. Ben Hadid

Département Physique

Directeur : Mme S. Fleck

Département Sciences de la Terre

Directeur : Mme le Professeur I. Daniel

UFR Sciences et Techniques des Activités Physiques et Sportives

Directeur : M. C. Collignon

Observatoire de Lyon

Directeur : M. B. Guiderdoni

Ecole Polytechnique Universitaire de Lyon 1

Directeur : M. P. Fournier

Ecole Supérieure de Chimie Physique Electronique

Directeur : M. G. Pignault

Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1

Directeur : M. le Professeur C. Coulet

Institut de Science Financière et d'Assurances

Directeur : M. le Professeur J-C. Augros

Institut Universitaire de Formation des Maîtres

Directeur : M. R. Bernard

REMERCIEMENTS

Cette thèse a été effectuée au Laboratoire d'Automatique et de Génie des Procédés à Lyon. Je remercie son directeur, Monsieur le Professeur Hatem FESSI ainsi que sa responsable administrative Nadia CHAPEL de m'y avoir accueillie.

J'exprime toute ma gratitude envers Monsieur Jean-Paul KLEIN, Professeur à l'Université Lyon 1 et directeur de thèse, pour ses constants encouragements, pour son encadrement tout au long de la thèse ainsi que pour la confiance qu'il m'a accordée.

Je remercie très chaleureusement Monsieur François PUEL, HDR à l'Université Lyon 1 pour ses nombreux conseils avisés, pour son soutien, pour son investissement et pour sa disponibilité permanente.

J'exprime toute ma reconnaissance à Monsieur Frédéric GRUY, Professeur à l'École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne et à Monsieur Stéphane VEESLER, Directeur de Recherche CNRS à l'Université Aix-Marseille 3 d'avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail. J'adresse également mes remerciements à Madame Sophie CHARTON, docteur au CEA Marcoule, à Monsieur Mathieu OULLION, Chercheur à Rhodia, Monsieur Yves CHEVALIER, Directeur de Recherche CNRS au LAGEP et à Monsieur Alain RIVOIRE, docteur à CPE Lyon qui m'ont fait l'honneur de participer au jury de soutenance.

Je remercie également toutes les personnes du laboratoire que j'ai eu le plaisir de rencontrer au cours de ces années et qui m'ont toujours soutenue, et plus particulièrement Olivier GARRIGUES, Jean Marc GALVAN (et bien d'autres). J'exprime également toute ma gratitude à Jean-Pierre VALOUR pour l'aide très précieuse qu'il m'a apportée.

Je n'oublie pas non plus Léo JORDAN, Olga GORBATCHEV, Xavier COSSON, Pierre BUFFIN et Salima BOUKTIT pour leur contribution à ce travail et leur constante motivation.

Je salue tous les anciens membres du bureau G231, Emilie (Maitre de conférences au LAGEP désormais), Audrey, Stéphanie, Faiza, Aurélien et Justyna ainsi que tous les collègues avec qui j'ai partagé de très bons moments au LAGEP : Wafa, Amira, Géraldine, Basile, Sébastien, Rachid, Sami, Anouar, Youssef,et je leur souhaite bon courage dans leurs projets. Je n'oublie pas non plus mes amies libanaises Mira, Lara, Ula et Nadine.

Enfin, je remercie profondément mes PARENTS qui m'ont toujours encouragée et que, sans eux, je ne serais jamais arrivée là. Je tiens à remercier tous les membres de ma famille, mon frère et mes sœurs et surtout Zanouba et Zouba qui ont été à mes côtés dans les moments les plus durs.

Il n'y a pas de mots pour remercier mon Abbas, je tiens à noter que ma réussite est également la sienne.

Je dédie ce travail à mon fils, Jawad

RESUME

L'objectif de ce travail a été d'étudier le procédé de cristallisation en émulsion d'un ingrédient cosmétique hydrophobe, l'éthylène glycol distéarate (EGDS) dispersé en phase aqueuse. La première étape du procédé consiste à émulsifier à chaud l'EGDS en présence d'un émulsifiant afin d'obtenir une émulsion stable huile dans eau (H/E). Dans une seconde étape celle-ci est cristallisée par refroidissement. Une population de particules se développe au détriment de la population de gouttes. Ces deux étapes sont effectuées dans un réacteur thermostaté agité mécaniquement et intrapolé d'un réacteur industriel.

Deux sondes optiques (EZ Probe D25 L1200[®] et EZ Probe D25 L200[®]) ont été mises au point et fabriquées pour permettre le suivi vidéo *in situ* en temps réel de chaque étape du procédé. Un algorithme d'analyse d'images reposant sur la transformée de Hough a été adapté pour réaliser automatiquement en temps différé la mesure de la distribution en taille des gouttes (DTG) à partir des séquences vidéo acquises. La mesure simultanée des tailles des gouttes et de particules a été réalisée avec la sonde à plus fort grossissement. En raison de la solidification très rapide des gouttes en un dixième de seconde, la croissance des cristaux dans les gouttes a aussi été observée en milieu stagnant au moyen d'une platine thermostatée par effet Peltier, intégrant un monopuits, le tout placé sous microscope.

Lors de l'émulsification, la puissance spécifique d'agitation est le paramètre de premier ordre qui agit en réduisant les diamètres des gouttes et la largeur de la DTG par son action sur le mécanisme de brisure. Dans une moindre mesure, la concentration en émulsifiant a un impact sur la DTG probablement par la réduction de la vitesse de coalescence et par une stabilisation rapide de l'interface H/E. L'emploi d'une hélice à pales minces au lieu d'une turbine Rushton est préférable pour l'obtention d'une DTG plus étroite. La mesure *in situ* a aussi permis de déterminer plus précisément la durée nécessaire pour obtenir une distribution stable en taille de gouttes car les prédictions proposées dans la littérature ont tendance à la sous estimer d'un facteur de 3 à 4.

La cristallisation des gouttes est très progressive, des plus grosses aux plus petites. Une goutte donne naissance à une particule, en raison de l'absence de collisions entre gouttes et particules dans les conditions expérimentales choisies. La fréquence de nucléation primaire a été calculée à partir de l'évolution temporelle des distributions de tailles de gouttes, en supposant un mécanisme mononucléaire dans chaque goutte. Le mécanisme semble être de nature hétérogène. La localisation de la nucléation primaire dans le volume de la goutte ou à sa surface interne n'a pas été possible.

ABSTRACT

The aim of this work was to study the crystallization in emulsion process of a hydrophobic cosmetic ingredient, ethylene glycol distearate (EGDS). The emulsification of the molten EGDS in a continuous phase with the use of an emulsifier in order to obtain a stable droplet size distribution (DSD) is the first stage. The crystallization upon cooling is the second stage. The particle population develops progressively at the expense of the droplet population. At lab scale, this process was performed in a thermostated mechanically stirred reactor, which was scale down from an industrial reactor.

Two optical probes (EZ Probe D25 L1200[®] and EZ Probe D25 L200[®]) were developed and manufactured to allow the *in situ* video monitoring of each stage of the process in real time. From the video sequences recorded an image analysis software based on Hough transform was adapted to perform automatically the DSD measurement in delayed time. The simultaneous measurement of droplet and particle sizes was carried out with the probe having the higher magnification. Due to the fast solidification rate of the drops in one tenth of a second, the growth of crystals in motionless droplets was also observed under microscope in quiescent medium thanks to a thermostated well.

The specific power input of stirring was the main parameter acting on the reduction of the mean droplet diameter and of the width of the DSD owing to its action on the droplet break-up mechanism. The surfactant concentration was a parameter of secondary relevance on the DSD probably due to the reduction of the coalescence rate and to a faster stabilization of the O/W interface. The use of a flat blade propeller instead of a Rushton turbine was preferable for the production of a narrower DSD. Finally the time required to reach equilibrium was found higher by a factor of 3-4 than predicted in the literature.

It was shown that the droplets crystallized very progressively during cooling, starting with the biggest droplets and ending with the smallest ones. Since almost any collision occurred between droplets and particles in the experimental conditions, one drop gave birth to one particle. The primary nucleation rate was obtained from the analysis of the temporal evolution of the DSD with the hypothesis of a mononuclear mechanism in each droplet. The nature of the mechanism seems to be heterogeneous. Nevertheless its localization in the droplet volume or at the inner interfacial surface was not possible.

SOMMAIRE

Introduction Générale.....	15
CHAPITRE I : Bibliographie.....	19
1- Emulsification.....	21
1-1- Généralités.....	21
1-2- Importance industrielle.....	22
1-3- Formulation.....	22
1-3-1- Importance du mode opératoire.....	23
1-3-2- Non-miscibilité et énergie interfaciale.....	24
1-3-3- Importance du procédé.....	25
1-4- Caractéristiques physico-chimiques d'une émulsion.....	25
1-4-1- Stabilité.....	25
1-4-2- Physico-chimie des émulsifiants.....	27
1-4-3- Propriétés du film interfacial.....	28
1-4-4- Critères physico-chimiques de choix des émulsifiants.....	28
1-4-5- Classification des émulsifiants.....	29
1-5- Effet de l'émulsifiant.....	30
1-5-1- Abaissement de la tension interfaciale.....	30
1-5-2- Taille des gouttelettes.....	30
1-5-3- Ralentissement de la coalescence.....	30
1-6- Caractérisation des émulsions.....	31
1-6-1- Sens de l'émulsion.....	31
1-6-2- La taille et la distribution de taille des gouttes (granulométrie).....	31
1-6-3- Stabilité de l'émulsion.....	32
1-6-4- Propriétés rhéologiques.....	32
1-6-5- Classification selon la concentration de la phase dispersée.....	32
1-7- Caractéristiques d'agitation.....	34
1-7-1- Généralités et missions de l'agitateur.....	34
1-7-2- Émulsification par agitation mécanique : les disperseurs.....	35
1-7-3- Émulsification par agitation mécanique : les homogénéiseurs.....	37
1-7-4- Grandeurs caractéristiques.....	38
1-7-5- Classification selon le régime d'écoulement.....	39

1-7-6- <i>Théorie de Kolmogorov et échelles en régime turbulent</i>	40
1-7-7- <i>Influence de l'agitation sur les dispersions liquide-liquide</i>	40
1-8- <i>Modélisation des mécanismes de coalescence et de brisure</i>	42
2- <i>Cristallisation</i>	43
2-1- <i>Notions de base de la cristallisation en solution</i>	44
2-1-1- <i>Solution</i>	44
2-1-2- <i>Concentration</i>	44
2-1-3- <i>Solubilité</i>	44
2-1-4- <i>Courbe de solubilité</i>	44
2-1-5- <i>Sursaturation</i>	45
2-2- <i>La nucléation</i>	47
2-2-1- <i>La nucléation primaire</i>	47
2-2-2- <i>La nucléation secondaire</i>	52
2-2-3- <i>Comparatif des mécanismes et des cinétiques de nucléation</i>	54
2-3- <i>La croissance</i>	56
2-3-1- <i>Généralités</i>	56
2-3-2- <i>La croissance par germination bidimensionnelle</i>	57
2-3-3- <i>Le modèle BCF ou croissance par dislocation vis</i>	58
2-3-4- <i>Transfert de matière au cours de la croissance</i>	60
2-4- <i>Evolution de la suspension</i>	63
2-4-1- <i>Transitions de phase et polymorphisme</i>	63
2-4-2- <i>Agglomération</i>	64
2-4-3- <i>Brisure</i>	65
2-5- <i>Spécificité de la cristallisation en émulsion</i>	65
2-5-1- <i>Etudes réalisées</i>	65
2-5-2- <i>Cas de la cristallisation d'une phase fondue dispersée dans un liquide</i>	67
2-5-3- <i>Conclusion</i>	74
3- <i>Principales techniques de suivi et de mesure des tailles</i>	74
3-1- <i>Introduction et exigences</i>	74
3-2- <i>Classification des méthodes granulométriques</i>	75
3-3- <i>Méthodes ex situ</i>	76
3-3-1- <i>La turbidimétrie</i>	76
3-3-2- <i>La spectroscopie proche infra-rouge (PIR)</i>	78
3-3-3- <i>La spectroscopie ultrasonore</i>	79

3-3-4- <i>La diffraction Laser</i>	79
3-3-5- <i>La microscopie optique</i>	81
3-3-6- <i>La microscopie confocale</i>	81
3-3-7- <i>La granulométrie thermique</i>	81
3-3-8- <i>Anémométrie Phase Doppler</i>	82
3-3-9- <i>Divers</i>	82
3-4- Méthodes <i>in situ</i>	82
3-4-1- <i>La diffusion dynamique de la lumière (DDL)</i>	82
3-4-2- <i>Réflectance laser (Focused Beam Reflectance Measurement FBRM)</i>	84
3-4-3- <i>Vidéo microscopique ou sonde vidéo</i>	85
3-5- Cas spécifique du suivi de la cristallisation en émulsion	87
3-6- Comparaison des méthodes	88
 CHAPITRE II : Produits, dispositifs expérimentaux et protocoles opératoires.....	 91
1- Techniques employées d'analyse hors ligne	93
1-1- Microscopie électronique à balayage	93
1-2- Analyse calorimétrique différentielle	94
1-3- Diffraction des rayons X.....	94
2- Matières premières et système modèle.....	94
2-1- Ethylène Glycol Distéarate (EGDS).....	95
2-2- Le tensioactif: éther de tricoséthylène glycol (Brij 35P)	97
2-3- La phase continue	97
2-4- Agarose.....	97
3- Appareillages et dispositifs expérimentaux	98
3-1- Cellule thermostatée couplée au microscope.....	98
3-2- Réacteurs d'émulsification et de cristallisation	99
3-3- Sonde de visualisation <i>in situ</i> EZ Probe D25 L1200.....	101
3-4- Sonde de visualisation <i>in situ</i> EZ Probe D25 L200.....	102
4- Observation et suivi de l'Emulsification en milieu agité.....	103
4-1- Protocole expérimental	103
4-2- Conditions opératoires et paramètres étudiés	104
4-3- Mise en place du traitement automatique des images par transformée circulaire de Hough.....	104
4-3-1- <i>Principe de l'analyse d'images</i>	105

4-3-2- Protocole de mesure	106
4-3-3- Rôle des paramètres à ajuster dans le logiciel	108
4-4- Traitement granulométrique des mesures du diamètre de gouttes	110
4-5- Validation de la mesure	112
5- Observation et suivi de la cristallisation en milieu stagnant.....	117
5-1- Mise au point du Protocole expérimental	117
5-2- Conditions opératoires et paramètre étudié	119
6- Observation et suivi de la cristallisation en émulsion en réacteur agité	120
6-1- Comparatif des observations avec la sonde EZ Probe D25 L1200 [®] et la sonde EZ Probe D25 L200 [®]	120
6-2- Protocole expérimental de cristallisation en émulsion	122
6-3- Conditions opératoires et paramètres étudiés	124
6-4- Traitement des images et mesure simultanée des tailles	125
6-5- Granulométrie des gouttes et des particules au cours de la cristallisation.....	126
7- Traitement des mesures granulométriques – Calcul de fréquence de nucléation primaire	128
7-1- Obtention de la fréquence de nucléation primaire à partir de la fraction cristallisée totale	129
7-2- Obtention de la fréquence de nucléation primaire à partir de la fraction non cristallisée pour chaque taille	130
7-3- Traitement des fréquences de nucléation primaire en fonction de la température .	131
8- Conclusions.....	132
 CHAPITRE III : Etude de l'émulsification en réacteur agité	 135
1- Suivi temporel de la distribution en taille de gouttes.....	137
1-1- Cas de l'hélice à grandes pales minces.....	137
1-2- Cas de la turbine Rushton.....	139
2- Effet des paramètres sur les distributions de taille des émulsions	140
2-1- Cas de l'hélice Mixel TT	141
2-1-1-Evolution temporelle de la taille moyenne et du coefficient de variation	141
2-1-2-Effet de la puissance spécifique d'agitation sur l'ensemble de la distribution en taille de gouttes	143
2-1-3-Effet du ratio TA/EGDS sur l'ensemble de la distribution en taille de gouttes	146
2-2- Cas de la turbine Rushton.....	147

2-2-1-Evolution temporelle de la taille moyenne et du coefficient de variation	147
2-2-2-Effet de la puissance spécifique d'agitation sur l'ensemble de la distribution en taille de gouttes	149
2-2-3-Effet du ratio TA/EGDS sur l'ensemble de la distribution en taille de gouttes	152
2-3- Discussion de l'effet des paramètres	154
3- Comparaison avec la littérature	155
3-1- Tailles minimale et maximale des gouttes stabilisées	155
3-2- Corrélacion entre le $d_{3,2}$ et ε	157
3-3- Temps à l'équilibre et forme de la DTG stable	158
4- Conclusions.....	159
 CHAPITRE IV : Etude de la solidification d'une émulsion Huile/Eau.....	 161
1- Suivi qualitatif de la cristallisation	163
1-1- En milieu stagnant	163
1-2- En milieu agité.....	166
1-3- Comparaison des suivis qualitatifs en milieux stagnant et agité	167
2- Suivi quantitatif <i>in situ</i> de l'évolution de tailles des gouttes et des particules	168
2-1- Reproductibilité des mesures.....	168
2-2- Evolution temporelle des tailles des populations de gouttes et de particules.....	169
2-3- Evolution des diamètres des gouttes et des particules	171
2-4- Comparatif des DTG et DTP	174
2-4-1- Evolution relative du d_{10} particules et du d_{90} gouttes	174
2-4-2- Comparatif de la DTG initiale et DTP finale.....	174
2-5- Evolution de la fraction en nombre et en volume des particules.....	176
2-6- Caractérisation MEB et DSC des particules finales	177
3- Effet de la concentration en tensioactif sur la cinétique de solidification	178
3-1- Premiers essais exploratoires.....	178
3-2- Comparaison avec l'essai de référence.....	181
3-2-1- Evolution des DTG et DTP en fonction du temps	181
3-2-2- Taux de solidification au cours du temps	185
3-2-3- Photos MEB et ACD.....	185
3-2-4- Conclusion sur l'effet d'une teneur réduite de tensioactif	186
4- Effet de la puissance spécifique d'agitation.....	186

5- Détermination de la fréquence de nucléation primaire	190
5-1- Obtention de la fréquence de nucléation primaire à partir de la fraction cristallisée totale	191
5-2- Obtention de la fréquence de nucléation primaire à partir de la fraction non cristallisée pour chaque taille	193
5-2-1- <i>Cas de l'essai AK78-SBT2</i>	193
5-2-2- <i>Evolution de la cinétique de nucléation primaire en fonction de la température</i>	196
5-2-3- <i>Détermination de la loi de nucléation primaire</i>	197
5-2-4- <i>Discussion de la nature du mécanisme de nucléation primaire</i>	200
6- Conclusions	201
Conclusions et Perspectives	203
Nomenclature	207
Références bibliographiques	211
Liste des figures	231
Liste des tableaux	235
Annexe A : Transformée circulaire de Hough	237
Annexe B : Détermination du HLB requis de l'émulsion	254
Annexe C : Suivi temporel de la DTG au cours de l'émulsification	260
Annexe D : Effet de la puissance spécifique sur la distribution en taille de gouttes	269
Annexe E : Effet du ratio TA/EGDS sur la distribution en taille de gouttes	279
Annexe F : comparatif de l'évolution de la DTG et DTC pour les essais AK68 et AK70	288
Annexe G : DSC des particules obtenues	293
Annexe H : Fréquence de nucléation primaire	297
Annexe I : Effet du ratio TA/EGDS et de la puissance dissipée sur les DTG et DTP	307
Annexe J : Effet de la nature du mobile d'agitation en émulsification	311
Annexe K : Publications et communications issues de ce travail	313

Introduction Générale

Le domaine de la synthèse d'ingrédients cosmétiques emploie des formulations multiphasiques dans lesquelles un actif solide est dispersé. Le solide généré doit souvent posséder des caractéristiques physiques très précises (taille, faciès, état de surface des particules) afin de conférer à la formule les qualités d'usage souhaitées (couleur, brillance, toucher, etc) ainsi que des qualités de stabilité au cours du temps. En effet les formules sont produites sur un site industriel afin d'être distribuées sur de grands marchés géographiques parfois éloignés les uns des autres.

La cristallisation est l'opération unitaire lors de laquelle les cristaux acquièrent leurs caractéristiques physiques requises pour l'application. Les cristaux sont le plus souvent générés à partir d'une solution monophasique puis filtrés, lavés et séchés. Ils sont ensuite dispersés dans une formule sèche ou liquide. Une voie plus directe est de faire apparaître ces cristaux directement au sein de la formule, ce qui évite les phases d'isolement du solide et de redispersion dans une formule fluide. Les particules sont alors générées dans un milieu complexe, dans laquelle peut se trouver une émulsion stabilisée au moyen de tensio-actifs. Lors du refroidissement les cristaux peuvent apparaître dans la phase dispersée. Les mécanismes de nucléation, de croissance et d'agglomération ne sont pas différents de ceux qui prédominent lorsque la cristallisation est menée en milieu monophasique liquide. Mais ces mécanismes ont lieu dans des milieux confinés (gouttelettes, film de liquides...) au contact de différentes phases, ce qui modifie leur occurrence et leur intensité. La présence de nombreux ingrédients physico-chimiques de formulation peut inhiber, ralentir ou susciter des mécanismes. Il est ainsi possible pour les formulateurs « d'ajuster » le faciès final des cristaux, leur taille, la structure des agglomérats en jouant sur la composition physico-chimique de la phase continue en contact avec la phase dispersée et au moyen de paramètres de procédé (agitation, profil de température).

La démarche adoptée dans l'industrie est de développer de nombreuses formules à petite échelle (100 ml à 1 litre), afin d'échantillonner les clients pour des premiers tests in vitro. C'est une méthode basée sur l'expérience et sur des essais-erreurs. Lorsque les tests sont jugés pertinents, une phase de développement commence afin de produire la formule à taille pilote (dizaine de litres) puis à taille industrielle (milliers de litres). Cependant, le changement d'échelle entraîne des variations des mécanismes de génération et de développement des cristaux. Les qualités d'usage obtenues en laboratoire à petite échelle ne sont pas reproduites totalement à plus grande échelle. Une phase de seconde optimisation à grande échelle doit ainsi être menée, entraînant perte de matière et de temps, très préjudiciable

à l'émergence de formules innovantes. Enfin la maîtrise industrielle de cette opération de cristallisation en émulsion n'est pas toujours acquise complètement et nécessite un niveau élevé de savoir-faire. Une description de la production de ces formules au moyen d'une cristallisation en émulsion a déjà été réalisée [Crombie 1997]. Néanmoins, la compréhension du rôle des tensio-actifs et des paramètres d'agitation et de refroidissement n'est pas connue.

Il y a donc un besoin d'observation puis de mesure de ces mécanismes de cristallisation en émulsion, afin de déterminer les interactions entre le cristal en croissance, l'interface liquide/liquide et la présence de tensio-actifs. Une meilleure compréhension permettra de diriger les mécanismes afin de favoriser des particules de qualité physique donnée, et d'évaluer « l'extrapolabilité » du procédé lors de son développement au laboratoire.

On a choisi durant cette thèse de suivre la cristallisation en émulsion d'un ingrédient cosmétique hydrophobe, l'éthylène glycol distéarate (dénommé par l'acronyme EGDS), solide cristallin à température ambiante et qui fond à une température supérieure à 60°C. La première étape du procédé consiste en la dispersion de l'EGDS à l'état fondu dans l'eau en présence d'un émulsifiant conduisant à une émulsion huile-dans-eau (H/E). Les conditions d'agitation et de la quantité d'émulsifiant permettent la maîtrise de la distribution des tailles des gouttes. La deuxième étape consiste en la cristallisation par refroidissement, l'émulsion étant progressivement transformée en une suspension de particules solides. Ces deux étapes sont effectuées dans un réacteur agité thermostaté intrapolé d'un réacteur agité industriel conçu pour la cristallisation de ces ingrédients cosmétiques.

On est confronté à la contrainte expérimentale de présence simultanée de gouttes et de particules en suspension ce qui complique le suivi de la cristallisation par une méthode usuelle de prélèvements. Pour s'en affranchir, l'objectif est de mettre en place une méthode de suivi *in situ*. Deux sondes optiques ont été mises au point et fabriquées pour permettre le suivi de chaque étape du procédé. Pour la première étape, un algorithme d'analyse d'images initialement développé en micromécanique [Peng 2007] a été adapté pour la mesure de la distribution en taille de gouttes à partir de séquences vidéo acquises par la sonde EZ Probe D25 L1200[®]. Pour la seconde étape, la sonde EZ Probe D25 L200[®] ayant un plus fort grossissement a servi à l'observation et à la mesure des tailles des gouttelettes fondues et des particules solidifiées au cours du refroidissement. De plus, la solidification de la goutte prend moins d'un dixième de seconde. La probabilité que cet événement ait lieu dans le champ optique de visualisation de la sonde est très faible. Ainsi, la phase dispersée apparaît soit totalement liquide ou complètement solidifiée. Une technique d'observation dans un milieu stagnant basé sur un microscope équipé d'une platine thermostatée a été employée. Le but est

de localiser les lieux de nucléation (interface ou volume), de confronter les observations en milieux stagnant et agité et de détecter les possibles interactions entre gouttes et particules.

Le premier chapitre de ce manuscrit rappelle les notions d'émulsification et de cristallisation, expose les principales techniques de mesure et de suivi des tailles des gouttes ou des particules en émulsion ou en suspension décrites dans la littérature. Le deuxième chapitre présente le système modèle et les dispositifs expérimentaux utilisés. Il détaille aussi les modes opératoires mis au point au cours de cette thèse et démontre leur fiabilité. Le troisième chapitre expose les résultats de l'étude de l'émulsification de l'EGDS et les effets des différents paramètres de formulation et d'agitation sur la distribution des tailles des gouttes émulsionnées. Quant au quatrième chapitre, il expose les résultats de l'étude de la cristallisation des gouttes d'EGDS émulsionnées en milieu stagnant et en réacteur agité. Des conclusions et des perspectives sont proposées au final de ce manuscrit.

CHAPITRE I

Bibliographie

1- Emulsification

Le terme émulsion désigne un système comprenant au moins deux liquides non miscibles, dont l'un est dispersé dans l'autre, sous une forme plus ou moins stable. Une émulsion est instable du point de vue de la thermodynamique. En pratique, on constate cependant des stabilités cinétiques qui peuvent atteindre plusieurs années. La stabilisation du système dépend à la fois de l'énergie dépensée pour disperser un liquide dans un second et du choix des stabilisants qui relève du savoir-faire du formateur.

Pour cette partie, on va faire appel majoritairement aux définitions et caractéristiques se référant à Brochette et al. [Brochette 1999] et Canselier et Poux [Canselier 2004].

1-1- Généralités

La fabrication des émulsions est connue depuis l'Antiquité, mais leur étude scientifique ne date que du début du vingtième siècle. Depuis, la connaissance et l'utilisation des émulsions dans différentes applications a pris une ampleur extraordinaire.

Il existe de nombreuses situations où deux liquides non miscibles doivent être conditionnés de manière telle que leur mélange puisse être manipulé, administré, utilisé sans démixtion. L'une des techniques les plus répandues consiste à émulsifier une phase dans l'autre en utilisant une agitation mécanique et un composé émulsifiant. La formulation obtenue, qui est une émulsion, peut le plus souvent être décrite comme une dispersion de gouttelettes de l'une des phases dans l'autre. On distingue donc une phase dispersée et une phase continue. On parlera d'émulsion eau dans huile E/H si la phase continue est une phase grasse, et d'émulsion huile dans eau H/E si la phase continue est constituée d'un liquide polaire associé (d'ordinaire, il s'agit d'eau ou d'une solution aqueuse).

En règle générale, la fraction volumique de la phase continue est plus importante. Lorsque la phase continue est minoritaire en volume (moins de 30 %), on parle d'émulsions concentrées.

La taille des gouttelettes formant la phase dispersée d'une émulsion est typiquement de l'ordre du micromètre (0,1 à 100 μm) et impose l'aspect blanc opaque commun à la plupart des émulsions.

1-2- Importance industrielle

Les domaines où interviennent les émulsions sont extrêmement nombreux. Ils peuvent cependant être répartis en quatre grandes classes :

- L'apparition d'une émulsion peut être le résultat non désiré d'un procédé. C'est, par exemple, le cas des émulsions d'huile brute (émulsions eau dans huile, E/H) produites lors de l'exploitation de gisements pétroliers. Mais l'on retrouve aussi ce phénomène dans la plupart des procédés de laminage, d'usinage, de dégraissage, et tous ceux où les eaux de rejet doivent être déshuilées avant évacuation. Au lieu de chercher à conserver l'état émulsionné, on aura ici comme souci principal de casser l'émulsion formée de manière inopportune en utilisant des additifs ou des procédés favorisant la coalescence.
- Dans l'industrie chimique, les émulsions interviennent souvent comme étape d'un procédé, par exemple lors de la fabrication de certains thermoplastiques (polymérisation en émulsion).
- Enfin, les émulsions constituent, dans de nombreux cas, les produits finaux issus du procédé industriel. Le résultat recherché est alors d'abord le maintien d'un mélange homogène.
- Dans certains secteurs, la texture de l'émulsion est un paramètre essentiel (cas général de l'industrie cosmétique). Mais les émulsions formulées constituent principalement des produits finis ou produits d'usage courant dans des secteurs d'application domestiques ou industriels très variés [Johnson 1979; Mollet 2001; Poré 1976].

Une émulsion peut être fluide, crémeuse ou même gélifiée, donnant toute une gamme de textures qui explique l'intérêt que portent à ces systèmes des domaines industriels tels que l'hygiène-beauté ou l'agroalimentaire. Il faut les distinguer des microémulsions. L'une des principales caractéristiques qui différencie les émulsions et les microémulsions est la stabilité thermodynamique. Les microémulsions sont des systèmes dispersés thermodynamiquement stables (formation spontanée, sans apport d'énergie comme pour une émulsion) alors que la stabilité des émulsions est de nature cinétique.

1-3- Formulation

Pour réaliser une émulsion, deux liquides non miscibles sont nécessaires : une phase non polaire (liquide non associé, où ne sont échangées que des interactions (de type Van der Waals) et une phase polaire associée (liquide associé, où sont échangées à la fois des interactions de Van der Waals et des interactions de type acide-base de Lewis [par exemple,

liaison hydrogène] notées AB). C'est l'absence d'interactions acide-base à l'interface entre les deux liquides qui est précisément responsable de la non-miscibilité [Israelachvili 1985; Van Oss 1993]. Dans la plupart des cas, la phase polaire est une solution aqueuse.

Généralement, l'émulsification se décompose en deux étapes successives [Poux 2004]. En premier lieu il y a une étape de dispersion-mélange, que l'on appelle pré-émulsification et qui va conduire à une simple mise en suspension de gouttelettes de la phase dispersée dans la phase continue (gouttes de l'ordre de 100 μm), puis une seconde étape dite d'homogénéisation dont le but est de réduire la taille des gouttes de façon à conférer à l'émulsion les propriétés requises et à la stabiliser. Ces deux opérations s'effectuent dans des cuves agitées ou dans des conduites munies d'outils appelés respectivement disperseurs et homogénéiseurs.

1-3-1- Importance du mode opératoire

Une émulsion est un système hors d'équilibre. Ainsi que nous l'avons déjà précisé, le mode opératoire est très important pour obtenir le résultat désiré. Formuler une émulsion au laboratoire ne doit pas se faire sans penser déjà à l'industrialisation : toutes les opérations ne sont pas toujours possibles sur site industriel.

Le développement d'un mode opératoire adapté fait donc partie intégrante de la stratégie de formulation. On fixe l'ordre d'introduction des constituants, les températures à respecter à différentes étapes de la préparation, les types d'agitateurs (pale, ancre, turbine), les vitesses et les temps d'agitation, le temps de refroidissement. Le mode opératoire est un élément essentiel : avec les mêmes ingrédients, la même machine, deux modes opératoires différents, par exemple, par l'ordre d'introduction des constituants peuvent aboutir à deux émulsions radicalement différentes.

D'ordinaire, la phase à disperser est introduite progressivement dans la phase continue où l'on impose l'agitation mécanique. Par exemple, l'huile sera versée dans la phase aqueuse pour préparer une émulsion huile dans eau (H/E).

Si des constituants sont introduits à chaud ou s'il est nécessaire de passer par une étape où la température est élevée (80 °C par exemple), le mode opératoire doit prendre en compte l'existence d'autres constituants qui peuvent être volatils (huile de silicone, parfums et arômes) ou de stabilité insuffisante (parfums, vitamines, actifs) : ces constituants fragiles ou occasionnant un risque du fait d'un point d'éclair bas, seront ajoutés à la fin de la fabrication.

1-3-2- Non-miscibilité et énergie interfaciale

La non-miscibilité des phases liquides a pour origine les interactions moléculaires [Van Oss 1993]. A l'interface, la phase liquide polaire associée ne peut pas établir de liaisons hydrogènes avec la phase non polaire, alors que les interactions de Van der Waals sont quasiment satisfaites. Étendre l'interface huile/eau correspond ainsi à la perte de liaisons hydrogènes, c'est-à-dire qu'il faut fournir de l'énergie au système pour réaliser cette extension. Les surfaces (interfaces) possèdent ainsi une énergie que l'on nomme énergie superficielle (énergie interfaciale), qui correspond au travail qu'il faut effectuer pour les étendre d'une unité d'aire. Ces énergies par unité de surface s'expriment souvent en mJ.m^{-2} .

L'existence d'une énergie interfaciale a une conséquence importante sur l'état du liquide dispersé sous forme de gouttelettes. Il existe une surpression Δp à l'intérieur des gouttelettes, directement proportionnelle à l'énergie interfaciale et inversement proportionnelle au rayon. Cette surpression est décrite par la loi de Laplace :

$$\Delta p = \frac{2\gamma}{r} \quad (1)$$

Avec

Δp	surpression de Laplace (Pa)
γ	énergie interfaciale (J.m^{-2})
r	rayon de la goutte (m)

Plus le rayon r est faible, plus cette surpression augmente : les petites gouttelettes sont moins déformables que les grosses, et donc plus difficiles à fragmenter pour obtenir de plus petites tailles.

La raison pour laquelle une énergie importante doit être dépensée pour fabriquer une émulsion alors même que le coût d'extension de l'interface est faible s'explique par la dissipation visqueuse dans la phase continue. Nous ne sommes en effet pas en mesure de fragmenter individuellement les gouttelettes pour diminuer leur taille : cette tâche est accomplie par le liquide constituant la phase continue, mis en mouvement par le système mécanique de dispersion. La fragmentation des gouttelettes se produira si un cisaillement local suffisant existe, mais ce cisaillement local s'accompagne du frottement de veines liquides qui dissipe une partie importante de l'énergie fournie par la turbine ou la pale. Cette énergie mécanique est dégradée sous forme de chaleur, et il est pour cela souvent nécessaire de refroidir la formulation en cours d'émulsification si l'on veut contrôler la température. L'énergie mécanique transmise par le système de dispersion est donc répartie en dissipation visqueuse au sein du liquide et en énergie utilisée pour la fragmentation. Cette dernière est minoritaire, et comprend l'énergie de déformation (viscosité de la phase dispersée, viscosité interfaciale, surpression de Laplace), et l'énergie interfaciale. Dans ce processus, la viscosité

des phases continue et dispersée est un paramètre d'importance. La meilleure efficacité du système d'agitation sera obtenue lorsque ces viscosités seront du même ordre (rendement de transmission des contraintes).

1-3-3- Importance du procédé

L'émulsification ne devrait pas être considérée indépendamment d'un procédé de fabrication. Deux tâches interviennent en effet pour atteindre le résultat escompté : optimiser la stabilisation de l'interface (éviter les phénomènes de dégradation pouvant intervenir une fois la dispersion effectuée), et optimiser le rendement de l'énergie utilisée pour réaliser la dispersion. Dans de nombreux cas, formulation et procédé sont toutefois étroitement imbriqués.

Pour optimiser la stabilisation et afin que l'émulsion soit durable (c'est-à-dire que l'état dispersé demeure lorsque l'agitation mécanique cesse), il est nécessaire d'utiliser un agent émulsionnant ou émulsifiant. Bien qu'il puisse aussi faciliter le phénomène de dispersion en abaissant la tension interfaciale, le rôle de l'agent émulsifiant est surtout de stabiliser le système dispersé en inhibant les phénomènes de dégradation (détails au paragraphe 1-5).

Pour optimiser le rendement de l'énergie utilisée pour réaliser la dispersion, un moyen d'agitation mécanique est le plus souvent indispensable bien qu'une agitation manuelle suffise parfois. Différents moyens mécaniques de dispersion sont utilisables : ancre, hélice, turbine, mobile multipale, mélangeur statique, moulin colloïdal, disperseur à ultrasons, homogénéisateurs haute pression. Le type de système de dispersion est à choisir en fonction de la finesse désirée pour l'émulsion. Outre le cisaillement responsable de la dispersion, le système mécanique doit aussi assurer une recirculation suffisante du liquide, afin que l'ensemble du volume puisse traverser la zone de dispersion en un temps donné. De nombreux appareils disposent d'une turbine pour l'émulsification et d'hélice ou d'ancre pour favoriser la circulation au sein de la cuve de préparation (détails au paragraphe 1-7).

1-4- Caractéristiques physico-chimiques d'une émulsion

1-4-1- Stabilité

Les émulsions, instables thermodynamiquement, possèdent une stabilité cinétique, assurée le plus souvent par l'addition d'agents tensioactifs, de solides finement divisés [Becher 1965], de polymères ou de macromolécules biologiques (émulsifiants).

La stabilité des émulsions n'existe que parce que le formulateur est capable de ralentir ou d'inhiber les mécanismes physiques qui conduisent normalement à la démixtion des phases non miscibles.

Au cours du temps, une émulsion évolue fatalement vers la séparation des phases. Les mécanismes de déstabilisation d'une émulsion peuvent être répartis en deux catégories :

- La première regroupe les phénomènes de migration de gouttes et met en jeu des phénomènes réversibles (une agitation faible permet la redispersion).
- La seconde concerne la variation de taille des gouttes, consistant en des processus irréversibles.

1-Migration des gouttes : floculation, crémage, sédimentation

Sous l'influence de l'agitation thermique (mouvement brownien), la floculation ou coagulation a lieu. Il se forme par ce mécanisme des "super-gouttes" de taille supérieure aux gouttes initiales pour lesquelles la vitesse de crémage (ou de sédimentation) est plus grande. Rappelons que selon la loi de Stokes, la vitesse de crémage ou de sédimentation varie comme le carré du rayon des gouttes. La conséquence de l'agrégation des gouttes est l'accélération du crémage ou de la sédimentation. Selon les masses volumiques relatives des phases, on observe un crémage (ascension de la phase dispersée) ou à une sédimentation (chute de la phase dispersée) : elle peut alors se traduire respectivement par un éclaircissement de la partie inférieure ou de la partie supérieure de l'échantillon. C'est aussi une séparation de l'émulsion par décantation en deux nouvelles émulsions : l'une plus riche en phase dispersée que l'émulsion initiale, l'autre plus pauvre.

2-Variation de taille des gouttes (changement du nombre de particules)

Mûrissement d'Ostwald :

C'est un processus thermodynamique irréversible mettant en jeu la diffusion de molécules de la phase dispersée des petites gouttes vers les grosses gouttes à travers la phase continue. Les petites gouttes se vident au profit des plus grosses, et la granulométrie se modifie puisque les classes de faible taille disparaissent.

Coalescence :

Il s'agit du phénomène de dégradation ultime des émulsions. C'est l'inverse de l'étape de brisure : deux ou plusieurs gouttes vont fusionner pour former une goutte plus grosse. Le

processus se répétant, la phase dispersée démixe, et l'on revient au système diphasique de départ.

Notons que le contrôle de la nature de l'émulsion et de sa stabilité devient plus difficile lorsque la fraction volumique de phase dispersée excède 70 %.

Le sens d'une émulsion dépend du choix de l'émulsifiant selon la règle de Bancroft. Un émulsifiant soluble dans l'eau permet de stabiliser une émulsion H/E; alors qu'un émulsifiant soluble dans l'huile permet de stabiliser une émulsion E/H. Comme les propriétés des émulsifiants non-ioniques dépendent de la température, le sens des émulsions dépend aussi de la température. La température est ainsi un paramètre critique influant le type de l'émulsion : une émulsion de type initialement H/E peut être inversée à haute température et devenir de type E/H car les émulsifiants non-ioniques sont de moins en moins solubles dans l'eau quand on élève la température. L'inversion de courbure se produit pour une température appelée température d'inversion de phase. La température d'inversion de phase peut être aisément déterminée en suivant l'évolution de la conductivité avec la température. Il peut être très avantageux de réaliser l'émulsification au voisinage de la température d'inversion de phase.

La stabilité d'une émulsion est améliorée lorsque la granulométrie est plus fine (l'agitation brownienne prévient mieux la floculation et la sédimentation). Pour une quantité donnée d'énergie dissipée au moment de l'émulsification, le rendement de dispersion sera d'autant plus élevé que la tension interfaciale eau-huile sera plus faible.

1-4-2- Physico-chimie des émulsifiants

Les agents émulsifiants jouent un rôle essentiel dans la formation et la conservation des émulsions. Nous présentons ici quelques notions de physico-chimie des émulsifiants qu'il est utile de connaître pour bien aborder l'émulsification.

Un tensioactif ou émulsifiant est une molécule dotée d'un pôle hydrophobe capable uniquement d'interactions de Van der Waals (LW) et d'un pôle hydrophile capable de développer des interactions de Van der Waals, des interactions acide-base (AB) de Lewis telles que la liaison hydrogène et, éventuellement des interactions électrostatiques lorsqu'une fonction ionisable est présente.

De par sa structure, le tensioactif tend à s'accumuler dans les zones interfaciales séparant un liquide polaire associé (interactions LW +AB) d'un liquide ou d'un solide non-polaire, ou d'une phase gaz (interactions LW uniquement).

Parmi les agents stabilisants, citons les tensioactifs, ou émulsifiants les polymères, les protéines, les cristaux liquides, les solides divisés. Les tensioactifs sont le plus souvent utilisés.

1-4-3- Propriétés du film interfacial

La première des propriétés conférées par le film de tensioactifs est l'élasticité, c'est-à-dire la capacité à retrouver son étendue initiale à l'issue d'un étirement. En général, un tensioactif dont la cinétique d'adsorption est rapide ne confère pas d'élasticité significative à l'interface. Dans tous les cas, lorsqu'un mécanisme d'adsorption/désorption peut intervenir, l'élasticité est pénalisée par une concentration excessive de tensioactif, en particulier dans la phase dispersée.

La deuxième propriété essentielle est la courbure spontanée qui est liée non plus à un étirement longitudinal, mais à une déformation par torsion du film interfacial.

La dernière propriété que confère le tensioactif adsorbé à l'interface est la création d'une double couche ionique, s'il est doté de fonctions ionisables. L'existence de cette double couche ionique aura pour conséquence d'éviter la floculation [Evans 1998; Kruyt 1952] et, de renforcer la résistance mécanique du film mince, par exemple dans le cas d'émulsions concentrées.

1-4-4- Critères physico-chimiques de choix des émulsifiants

Si l'on s'en tient aux critères physiques exposés précédemment, il est évident qu'une meilleure stabilité des émulsions sera obtenue avec des tensioactifs dont la cinétique d'adsorption n'est pas trop rapide, utilisés sans excès et, enfin, capables de prévenir la coalescence en rendant l'interface plus rigide. La coalescence implique en effet un état transitoire où l'interface est courbée; un tensioactif capable de s'opposer à cette courbure stabilise l'émulsion au regard de la coalescence. Malheureusement, ces paramètres physiques, dont on sait qu'ils contrôlent les phénomènes de dégradation constatés dans les émulsions, ne sont pas aisément mesurables expérimentalement en prenant en compte toute la complexité de l'émulsion. Un travail important reste à réaliser pour rendre accessibles ces grandeurs physiques. Il existe heureusement des techniques indirectes pour se situer par rapport à la courbure optimale du film interfacial. Ces techniques de formulation font appel à des diagrammes de phase, aux connaissances acquises dans la formulation des microémulsions, et encore souvent à la méthode HLB développée par Griffin [Griffin 1949] et décrite au paragraphe suivant.

1-4-5- Classification des émulsifiants

Depuis plus de cinquante ans, la méthode HLB (Hydrophilic/Lipophilic Balance) [Becher 1984; Courtney 1997; Davis 1994; Griffin 1949&1954; O'lenik 1997; Orechioni 1983], introduite par Griffin, s'est imposée comme une manière particulièrement rationnelle de formuler des émulsions stables. Elle permet d'éviter une grande partie des essais requis dans une démarche qui serait purement empirique. Elle est basée sur une classification des tensioactifs par hydrophilie croissante et sur l'utilisation de règles simples de calcul des propriétés de mélange de tensioactifs.

Griffin a proposé simplement d'associer à chaque tensioactif le rapport numérique [masse du pôle hydrophile] / [masse totale]. D'ailleurs, plusieurs techniques permettent d'évaluer les valeurs HLB [O'lenik 1997]. De nombreux ouvrages proposent des tables très complètes de ces valeurs [Allured 1998a&b; Knowlton 1996] et généralement, le tensioactif est choisi grâce à son HLB [Shinoda 1978] ou son HLB requis [Schmidts 2010].

Concernant les valeurs, les tensioactifs non ioniques ont des chiffres allant de 0 à 20. Pour un HLB > 10, ils ont une affinité pour l'eau (hydrophile) et pour un HLB < 10, ils ont une affinité à l'huile (lipophile). Les tensioactifs ioniques ont été récemment affectés à des valeurs relatives de HLB, permettant d'étendre la plage des valeurs jusqu'à 60.

Notion de HLB requis ou critique :

Contrairement au HLB qui est une caractéristique des tensioactifs, le HLB critique est une caractéristique des phases lipophiles. Il est encore appelé HLB optimal ou HLB requis. Le HLB critique d'une huile donnée correspond à une émulsification optimale de cette dernière. L'émulsion obtenue à ce niveau est une émulsion fluide caractérisée par une taille minimale de gouttes et une stabilité optimale [Chaffai 2005]. Les principales caractéristiques de cette émulsion à HLB critique sont : une émulsification facile (faible énergie) ; une taille minimale des gouttes, une faible viscosité (émulsion fluide) ; et le plus important ; une stabilité maximale au cours du temps.

Chaffai [Chaffai 2005] dans son cours de pharmacie galénique décrit la détermination du HLB critique de l'huile qui est réalisée avec deux agents émulsionnants, l'un hydrophile l'autre lipophile. La recherche du HLB critique sera effectuée expérimentalement par la réalisation d'une série d'émulsions contenant un couple d'émulsionnants de HLB différents, dont on fait varier les proportions.

1-5- Effet de l'émulsifiant

En fait, il est pratiquement impossible d'obtenir une émulsion stable à partir de deux liquides purs. Ce n'est qu'à très faible fraction volumique de phase dispersée que des émulsions H/E stables sans additif ont pu être obtenues (par sonication) [Reddy 1980]. Généralement, seule l'addition d'un ou de plusieurs émulsifiants permet d'augmenter la stabilité cinétique d'une émulsion de composition donnée.

1-5-1- Abaissement de la tension interfaciale

Les émulsifiants efficaces abaissent la tension interfaciale γ eau/ huile de 30-50 mJ.m⁻² à quelques mJ.m⁻² ou même à quelques μ J.m⁻², dans des cas particuliers (formulation des microémulsions) en présence d'un co-tensioactif. Lorsque la quantité de tensioactif est insuffisante pour couvrir l'interface, γ est plus proche de γ_0 (tension interfaciale initiale sans tensioactif). Lors de l'utilisation de mélanges d'émulsifiants ou en présence d'impuretés, la couche adsorbée est enrichie en composés aux propriétés tensioactives les plus fortes. Cependant, lorsque l'aire interfaciale est élevée, les constituants minoritaires sont très vite épuisés.

1-5-2- Taille des gouttelettes

La valeur effective de la tension interfaciale durant la rupture des gouttelettes, affecte la taille de ces dernières. Une augmentation de la concentration en émulsifiant provoque généralement une diminution de la taille des gouttelettes, mais le paramètre pertinent est la concentration résiduelle en émulsifiant dans la phase continue, rarement déterminée, et non sa concentration totale.

1-5-3- Ralentissement de la coalescence

Les émulsions relativement stables renferment une quantité de tensioactif bien supérieure à celle nécessaire pour couvrir l'interface. À condition que l'excès de tensioactif soit dissous dans la phase continue, la coalescence des nouvelles gouttes est ralentie grâce à la présence de ce tensioactif (effet Marangoni) qui réagit à la déplétion entre les gouttes. Au contraire, si le tensioactif est dans la phase dispersée, aucun gradient de tension interfaciale n'apparaît et aucun gradient de concentration superficielle de tensioactif ne se forme.

1-6- Caractérisation des émulsions

Une émulsion se caractérise par des grandeurs mesurables. Cette caractérisation peut être utile dans la phase de développement d'une nouvelle formule, mais est tout à fait indispensable pour l'étape de contrôle post-fabrication. Nous avons classé en quatre thèmes les critères principaux permettant de caractériser une émulsion : sens, taille et distribution de taille des gouttes (granulométrie), stabilité et rhéologie.

1-6-1- Sens de l'émulsion

Une émulsion peut être à eau externe (H/E) ou à huile externe (E/H). L'aspect qu'offre le système dans l'un et l'autre cas n'est cependant pas toujours très différent, bien que des techniques sensorielles (aspect brillant, toucher gras, dilution dans l'eau, dissolution du bleu de méthylène) renseignent rapidement l'expérimentateur. Pour lever toute ambiguïté sur le sens d'une émulsion, il convient de réaliser une mesure de conductivité dans un petit dispositif spécifique (la conductivité d'une phase huile est inférieure à 10^{-6} ohm⁻¹, alors qu'elle dépasse 10^{-3} ohm⁻¹ pour une phase externe aqueuse.)

1-6-2- La taille et la distribution de taille des gouttes (granulométrie)

Pour caractériser une émulsion il est nécessaire de déterminer la distribution de taille des gouttes formées (DTG). Cependant, on préfère souvent choisir une seule valeur représentative: le diamètre moyen. À partir de la DTG, il est possible de définir plusieurs moyennes.

Le diamètre de Sauter $d_{3,2}$ est défini comme suit :

$$d_{3,2} = \frac{\sum_i n_i d_i^3}{\sum_i n_i d_i^2} = 6 \frac{V}{A} \quad (2)$$

Avec	n_i	nombre de gouttes de diamètre d_i
	d_i	diamètre des gouttes contenues dans la classe n°i (m)
	V	volume total des gouttes (m ³)
	A	aire interfaciale totale des gouttes (m ²)

Facile à obtenir par granulométrie, le diamètre de Sauter permet donc de calculer directement la surface spécifique A/V (en m².m⁻³) d'une phase dispersée.

A noter qu'il existe de nombreuses techniques pour déterminer la granulométrie d'une émulsion. Un résumé de chacune de ces techniques sera fait au paragraphe 3.

1-6-3- Stabilité de l'émulsion

La stabilité d'une formulation couvre plusieurs aspects :

1- Stabilité physique

L'émulsion ne doit pas présenter de démixtion. La stabilité physique inclut une invariance du comportement rhéologique et de la granulométrie.

2- Stabilité chimique

Aucun des composants de l'émulsion ne doit participer à une réaction chimique pouvant soit modifier de manière grave la stabilité physique, soit perturber les propriétés applicatives (aspect, couleur, odeur, efficacité).

3- Stabilité microbiologique

La formulation ne doit pas être un milieu de culture pour levures, moisissures et germes bactériens, au risque de se dégrader (modification de viscosité, de couleur, d'odeur, démixtion), mais surtout pour éviter tout problème applicatif. Chaque fois que la santé publique est concernée (domaines alimentaire, cosmétique, pharmaceutique), la réglementation impose des normes microbiologiques strictes. La stabilité microbiologique est obtenue par une sélection rigoureuse de conservateurs.

1-6-4- Propriétés rhéologiques

Le comportement viscoélastique est toujours un aspect très important des propriétés des émulsions. On peut vouloir conserver une fluidité nécessaire aux procédures de transport, de distribution, d'application. Ou, au contraire, vouloir doter l'émulsion d'un comportement à seuil permettant de profiter d'une absence d'écoulement sous faible contrainte (cas typique d'émulsions appliquées sur des surfaces en dégraissage, décapage, peinture).

Quel que soit le choix effectué, le comportement rhéologique [Barnes 1993; Borwankar 1997; Tadros 1994] ne doit pas évoluer au cours du vieillissement.

1-6-5- Classification selon la concentration de la phase dispersée

La concentration de la phase dispersée est généralement exprimée en une fraction volumique, Φ . La coalescence, la dispersion et la décantation sont les mécanismes affectés par la concentration de la phase dispersée. Par exemple, le taux de coalescence augmente avec l'augmentation de Φ . Cela est dû à la fois à une augmentation de la fréquence des collisions et

à des changements rhéologiques qui permettent l'obtention de plus longs intervalles de contact. Une concentration élevée de la phase dispersée affecte également les petits tourbillons de turbulence, elle réduit leur intensité et les rend moins aptes à disperser les gouttes. Par conséquent, la quantité d'informations disponibles et les moyens par lesquels nous nous approchons du processus de conception dépendent de façon significative de la concentration des gouttelettes. Il est utile de classer les systèmes liquide-liquide à l'égard de la concentration de leur phase dispersée [Leng 2004] :

1- Systèmes dilués: $\Phi < 0,01$

Idéalement, le système dilué est celui dans lequel la dispersion n'est affectée que par l'hydrodynamique, et chaque goutte est une entité unique subissant les forces de la phase liquide continue. La coalescence est négligée à cause de la faible fréquence de collisions. Ces simplifications permettent un traitement assez fondamental de la dispersion à faire. La coalescence peut devenir significative pour une concentration de la phase dispersée au-delà de 0,05.

2- Systèmes moyennement concentrés: $\Phi < 0,2$

Le comportement des systèmes dans cette gamme de concentration dépend de la coalescence. Les théories de la dispersion idéale diluée peuvent toujours s'appliquer, en particulier si le système est non-coalescent. Un test simple qui permet de détecter la coalescence est d'agiter ou de secouer un échantillon pendant 5 min, puis de regarder si la suspension s'établit et coalesce. Si seulement une trace de la couche coalescée apparaît à la surface au bout de 5 min, le système peut être considéré comme stable. Le système est considéré comme fortement coalesçant si la séparation complète se produit en moins de 30 s. Évidemment, de nombreux résultats se situent entre ces limites (cf. tableau 1.1).

3- Systèmes concentrés: $\Phi > 0,2$

Cette gamme est courante dans l'industrie. Sprow [Sprow 1967] a montré qu'avec les systèmes coalesçant, la taille des gouttes est dépendante de leur position dans le réacteur. Ce problème est très complexe et extrêmement difficile à mettre à l'échelle puisque la coalescence et la dispersion dominent dans les différentes régions du réacteur. La suspension en polymérisation reste un cas particulier : Il s'agit typiquement d'un système concentré lorsque $\Phi \approx 0,5$ et la coalescence est empêchée par l'utilisation de polymères comme agents de suspension. Dans l'ensemble, il est plus difficile de prédire la taille moyenne des gouttes et la DTG pour les systèmes de concentration élevée en phase dispersée.

4- Autres considérations

La présence d'une troisième phase peut affecter la dispersion liquide-liquide et la coalescence [Leng 2004]. Les solides de taille fine ont peu d'effet sur la dispersion des gouttes, mais ont

souvent une incidence sur la coalescence. Des bulles de gaz affectent la dispersion en réduisant la viscosité effective de la phase continue et conduisant à une limitation du transport du mouvement, donc la capacité de dispersion. Les petites bulles de gaz réduisent la probabilité de coalescence en interférant avec les taux de drainage du film entre les gouttes entrant en collision. Ce sujet est complexe et est le mieux étudié expérimentalement à différentes échelles.

Le transfert de matière vers et à partir des gouttes affecte aussi la coalescence. Il crée des gradients de concentration dans la région de l'amincissement du film. Selon les paramètres de tension interfaciale et de concentration de la phase dispersée, cela peut conduire à des effets Marangoni, à l'origine de flux de surface et la circulation interne dans les gouttes. Un tel mouvement accélère le drainage du film et augmente la probabilité de coalescence.

Temps jusqu'à la séparation	Caractérisation
<10 s	Coalescence très rapide
<1 min	Coalescence rapide
2-3 min	Coalescence modérée
>5 min	Coalescence lente

Tableau 1.1- Caractérisation de la coalescence des systèmes liquide-liquide non miscibles

1-7- Caractéristiques d'agitation

La plupart des émulsions utilisées dans le domaine pharmaceutique, alimentaire ou cosmétique sont préparées grâce à des procédés reposant sur l'agitation mécanique [Abismail 1999b; Canselier 2002; Maa 1996; Noro 1978]. Néanmoins il existe beaucoup d'autres procédés d'émulsification. Poux et Canselier [Poux 2004] récapitulent les principaux procédés: par agitation mécanique (disperseurs et homogénéiseurs), par des homogénéiseurs à haute pression, par des mélangeurs statiques, par un procédé ultrasonore [Abismail 1999b; Canselier 2002] ou des procédés à membranes [Nakashima 2000 ; Charcosset 2004] ou aussi grâce à des techniques mineures (par secousses, par condensation, par jet ou injection, et par dispersion électrique). Pour notre bibliographie, on va s'intéresser à l'émulsification par agitation mécanique dans un réacteur.

1-7-1- Généralités et missions de l'agitateur

Les problèmes d'agitation sont majoritairement spécifiques du milieu à agiter, de la mission de l'agitateur dans ce milieu et des mobiles d'agitation et des dispositifs utilisés pour leur mise en œuvre.

Il est important tout d'abord de s'intéresser au comportement rhéologique du milieu : s'il est peu visqueux ou visqueux et à la nature des deux milieux à mélanger. On s'intéresse dans notre cas aux émulsions H/E et aux suspensions de solides dans des liquides.

Les principales missions de l'agitateur consiste à homogénéiser et à mélanger les réactifs, à réaliser le transfert de chaleur et de matière d'une phase à une autre, à assurer la mise en suspension homogène de solides, de liquides ou de gaz ; le transfert de matière pour permettre une réaction chimique, une dissolution, une cristallisation ainsi que la brisure et l'attrition de cristaux et de catalyseurs solides ; et dans certains cas l'agglomération de particules solides et aussi la rétention gazeuse dans une suspension gaz-liquide.

Les mobiles d'agitation seront décrits et classés selon leurs propriétés de circulation, de cisaillement et la puissance consommée.

1-7-2- Émulsification par agitation mécanique : les disperseurs

Le but de ces appareils [Canselier 2004] est de créer un bon cisaillement pour favoriser la rupture des gouttes ; en ce sens, les mobiles d'agitation radiaux sont bien adaptés. Mais le rôle de l'agitateur ne se limite pas seulement à la formation des gouttelettes en cuve agitée : il doit assurer aussi une bonne recirculation de l'émulsion au sein de la cuve, afin de fournir une distribution de taille assez homogène dans tout le volume du réacteur car, lorsque les gouttes s'éloignent de l'agitateur, donc de la zone de cisaillement, elles ont tendance à coalescer. Un équilibre rupture-coalescence est donc atteint. En règle générale, plus la dispersion sera difficile à effectuer, plus le cisaillement devra être intense et nécessitera l'ajout d'un homogénéiseur.

Les mobiles bien adaptés sont des mobiles comme la turbine de type Rushton ou la turbine à pales inclinées à 45° générant un fort cisaillement accompagné d'un bon débit de pompage. Lorsque la dispersion est facile à mettre en œuvre, l'utilisation de mobiles axiaux, comme les hélices, est suffisante. Dans les cas difficiles, on peut choisir des outils très cisailants comme les dilacérateurs, mais il convient alors de les associer à des mobiles créant une circulation comme des hélices. Les différents modes de circulation des fluides dans une cuve agitée selon la nature du mobile d'agitation sont présentés dans la référence [Roustan 1997&1999].

Les émulsions produites avec ces disperseurs présentent des tailles de gouttes de l'ordre de 10 à 100 μm , c'est-à-dire relativement élevées. Si le milieu à émulsifier est rhéofluidifiant, il peut se former autour de l'agitateur une zone confinée, indépendante du reste de

la cuve. Ce phénomène de caverne, non souhaitable, induit une répartition granulométrique très large et peut causer une déstabilisation du milieu.

Types de mobiles :

J.P Klein [Klein 2004] classe les mobiles selon le type de l'écoulement généré par le mobile dans la cuve dans laquelle ils opèrent. Les deux principaux types d'écoulement sont radiaux et axiaux (cf. figure 1.1).

Pour les turbines, le liquide est aspiré parallèlement à l'arbre par le haut et le bas du mobile puis refoulé selon le rayon de la cuve vers la paroi (écoulement radial). Pour les hélices, cette séparation en deux zones n'existe pas et le courant d'aspiration traverse l'hélice pour être refoulé dans la même direction (mouvement axial). On note que certains agitateurs génèrent des mouvements mixtes radial/axial, comme par exemple les turbines à pales inclinées à 45° (classés dans turbines à cause de leurs autres propriétés).

Dans le tableau 1.2, on cite les principaux types de mobiles utilisés en industrie :

1- Les mobiles à écoulement radial dont la caractéristique principale est un très fort cisaillement au refoulement et leurs domaines d'utilisation sont essentiellement les suspensions liquide-liquide en vue du transfert de matière (extraction) et de brisure de gouttes (émulsification), les réactions gaz liquide et l'homogénéisation des réacteurs discontinus, semi continus et continus avec injection de réactifs gazeux dans la turbine. Elles sont toujours mises en œuvre dans des cuves chicanés de diamètre T avec des liquides non ou peu visqueux ($< 0.1 \text{ Pa.s}$), avec un diamètre D tel que : $1/3 < D/T < 0,5$.

2- Les mobiles à écoulement axial engendrent une forte circulation pour une faible consommation énergétique et un faible cisaillement. Les domaines principaux d'utilisation sont essentiellement l'homogénéisation des réacteurs discontinus et continus, le brassage de gros volumes, les suspensions solide-liquide (dissolution- cristallisation) ainsi que les milieux moyennement visqueux ($< 1 \text{ Pa.s}$). L'utilisation des cuves chicanées est recommandée.

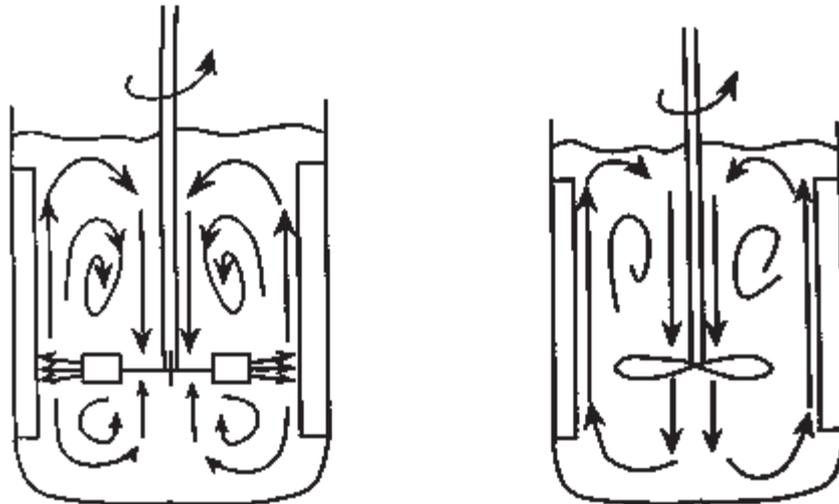


Figure 1.1- a) Mouvement radial

b) Mouvement axial

Mobles à écoulement radial	Mobles à écoulement axial
<ul style="list-style-type: none"> ▪ La turbine RUSHTON ou turbine à disque et à 6 pales droites (TDPD) ▪ La turbine à pales droites sans disque (TPD) ▪ La turbine à pales courbes (TPC) ▪ La turbine à pales inclinées à 45° (TPI) 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ L'hélice marine (peu utilisée) ▪ Les hélices à grandes pales minces (GPM) ex. Mixel TT ▪ Les hélices à double flux (DF)

Tableau 1.2- Principaux types de mobiles à écoulement radial et axial utilisés en industrie

Ne pas oublier aussi le comportement rhéologique des émulsions, surtout lorsque la granulométrie des gouttes est fine (taille inférieure à 10 μ m) : des problèmes de pseudo-plasticité peuvent exister. Ce n'est pas le cas, par contre, pour des tailles de gouttes ou de particules plus élevées.

1-7-3- Émulsification par agitation mécanique : les homogénéiseurs

L'homogénéisation des dispersions doit permettre de conférer au produit fini la granulométrie et la stabilité requises. Au moyen d'outils à très fort taux de cisaillement, la taille des gouttes, de l'ordre de 10 à 100 μ m obtenue lors de l'étape précédente, est ramenée à une valeur micrométrique ou inférieure au micromètre. Les appareils utilisés présentent comme caractéristique commune une géométrie complexe : il s'agit de forcer le liquide à passer dans une zone confinée où il subit de très forts gradients de vitesse.

Le dispositif rotor-stator [Maa 1996] et le moulin colloïdal sont les deux technologies les plus utilisées.

Abismaïl [Abismaïl 1999a&b] compare les performances de deux procédés d'émulsification, l'un utilisant l'agitation mécanique classique (rotor-stator), l'autre les ultrasons de puissance (sonotrode) sur des systèmes modèles simple : eau, huile et agent tensio-actif (émulsifiant). L'étude de son procédé discontinu consiste principalement à faire varier le temps d'émulsification, la puissance consommée, la concentration en tensio-actif et la fraction volumique de phase dispersée. A une exception près (nécessité à faible puissance ultrasonore, de pré-émulsifier le mélange par agitation mécanique modérée), les ultrasons sont plus avantageux : granulométrie plus petite (exprimée par le diamètre de Sauter) et plus serrée, meilleure efficacité du tensio-actif (absence de perte par moussage), possibilité de disperser une fraction volumique d'huile plus élevée. L'émulsification de ce même système en continu conduit à des résultats analogues. L'obtention d'une émulsion inverse (eau-dans-l'huile) par sonication est plus difficile : il faut combiner une faible agitation mécanique avec l'action des ultrasons.

1-7-4- Grandeurs caractéristiques

Les nombres adimensionnels d'origine géométrique sont : D/T, H/T, h/T et b/D

Avec	D	Diamètre de l'agitateur (m)
	H	Hauteur du fluide dans la cuve ou le réacteur (m)
	T	Diamètre de la cuve ou du réacteur (m)
	h	Distance entre l'agitateur et le fond de cuve (m)
	b	Dimension des pales

Le nombre de Reynolds Re (-) :

C'est un nombre caractérisant l'écoulement global dans la cuve, il s'agit du rapport des forces d'inertie et des forces de viscosité. Le nombre de Reynolds est donné pour un écoulement dans une cuve par :

$$Re = \frac{D^2 N \rho}{\mu} \quad (3)$$

Avec	N	vitesse de l'agitation (tours.s ⁻¹)
	ρ	masse volumique apparente du mélange (kg.m ⁻³)
	μ	viscosité apparente du mélange (Pa.s)

Où ρ et μ sont égaux à ceux de la phase continue pour les dispersions diluées.

La puissance spécifique d'agitation ε (W.kg⁻¹) :

Le critère d'extrapolation le plus utilisé est la puissance par unité de masse M du fluide agité ou encore nommée la puissance massique dissipée. :

$$\varepsilon = \frac{N_p \rho N^3 D^5}{M} \quad (4)$$

Avec	N_p	nombre de puissance (relatif au mobile d'agitation et au régime d'écoulement)
------	-------	---

M masse du fluide agité (kg)

Le cisaillement :

Il décrit, dans un appareil agité, la manière dont l'agitateur « découpe » les filets fluides. Il est important de citer cette grandeur, parce qu'un agitateur, va utiliser sa puissance à faire de la circulation et du cisaillement, en favorisant plus ou moins l'un ou l'autre.

Le vortex :

Si dans une cuve cylindrique, on monte uniquement un mobile d'agitation centré sur l'axe de la cuve, l'ensemble du liquide se met à tourner dans le sens de rotation de l'agitateur. Il s'exerce alors une force centrifuge qui fait tourner le niveau du liquide le long de la paroi et qui creuse un vortex, c'est-à-dire que le liquide s'abaisse le long de l'arbre d'agitation.

De façon générale, on évitera cette rotation tangentielle en introduisant des éléments fixes appelés contrepales ou chicanes qui favorisent le rétro-mélange. Elles seront généralement constituées de plaques de largeur $T/10$ et fixées verticalement sur les parois perpendiculairement à ces dernières. On laissera entre la contrepale et la paroi un passage de l'ordre de $T/30$ lorsque l'on agite une suspension de solide. En effet, derrière ces chicanes se créent des volumes morts pouvant entraîner des problèmes d'encrassement par le solide qui s'y déposerait.

Le nombre de chicanes sera généralement de trois ou quatre, mais on évitera de le prendre égal au nombre des pales de l'agitateur pour éviter une éventuelle résonance avec une fréquence propre de l'appareil.

Les formes de ces contrepales sont variées : en forme de d, de peigne à trois dents ou de plaque rectangulaire comme les chicanes classiques sur paroi.

1-7-5- Classification selon le régime d'écoulement

Les régimes d'écoulement sont différenciés par la valeur du nombre de Reynolds [Leng2004]. Dans une cuve agitée, le régime laminaire existe lorsque $0 \leq Re \leq 10$, l'écoulement transitoire se produit lorsque $10 \leq Re \leq 10^4$, et le régime turbulent est obtenu lorsque $Re > 10^4$. Malgré cette généralisation, il est fréquent de trouver un flux de régime turbulent près du mobile d'agitation et un écoulement laminaire ou de transition ailleurs dans la cuve agitée. Cela est particulièrement vrai pour les fluides non-Newtoniens.

1-7-6- Théorie de Kolmogorov et échelles en régime turbulent

Dans cette partie, nous nous intéresserons uniquement au régime turbulent ($Re > 10^4$). La turbulence implique des innombrables et des diverses tailles de tourbillons ou des mouvements d'écoulement tourbillonnaire. Selon la théorie de la turbulence de Kolmogorov [Kolmogorov 1941], le spectre d'énergie des tourbillons dépend du taux de la dissipation d'énergie et de la viscosité dynamique de la phase liquide continue. Un processus appelé cascade d'énergie y est défini : chaque tourbillon dissipe son énergie en se désintégrant en plus petits tourbillons. Le phénomène est supposé isotrope localement [Henry 2010]. La plus grande échelle de tourbillon identifiable s'appelle la macroéchelle de Kolmogorov, et est de l'ordre de grandeur d'une pale d'agitation :

$$L_{macro} \cong \frac{D_i}{2} \quad (5)$$

La plus petite échelle de tourbillon existante dans une cuve agitée est la microéchelle de Kolmogorov et s'écrit :

$$\eta = l_{micro} = \left(\frac{\mu_c^3}{\rho^3 c \mathcal{E}} \right)^{1/4} \quad (6)$$

Notons que cette taille l_{micro} est indépendante de la taille de l'agitateur ou du réacteur.

Deux cas pratiques peuvent alors se présenter en régime turbulent :

1- Domaine subinertiel où $l_{micro} \ll d_{max} \ll L_{macro}$. Les forces d'inertie sont alors les plus importantes. C'est un cas fréquent, et on a alors $d_{min} = l_{micro}$.

On définit d_{min} et d_{max} comme les diamètres respectivement minimal et maximal des gouttes.

2- Domaine de dissipation visqueuse où $d_{max} \ll l_{micro} \ll L_{macro}$. Les forces visqueuses sont les plus importantes.

L_{macro} peut être égale approximativement à la largeur du fluide éjecté par l'agitateur, c'est-à-dire la largeur de la lame de l'agitateur [Coulaloglou 1976]. D'un autre part l_{micro} est indépendante de la taille de l'agitateur ou du réacteur.

1-7-7- Influence de l'agitation sur les dispersions liquide-liquide

On a déjà expliqué la classification des régimes d'écoulement selon la valeur du nombre de Reynold (cf. équation 3) au paragraphe 1-7-5.

L'équation 4 a donné l'expression de la puissance spécifique d'agitation qui dépend du nombre de puissance. Dans la littérature, la valeur utilisée pour la turbine Rushton est de 5 [Bujalski 1987] et pour l'hélice à pales minces recommandée est de 0,8 [Roustan 2005].

Les gouttes sont tout d'abord déformées avant d'être rompues. Trois types de déformations, provoquées par différents écoulements, sont relatés dans la littérature [Costaz 1996 ; Leng 2004 ; Vankova 2007a] :

- 1- La goutte est écrasée formant un ellipsoïde aplati,
- 2- La goutte s'allonge de plus en plus jusqu'à former un long filament cylindrique du type « cigare »
- 3- La surface de la goutte est déformée localement laissant apparaître des cavités et des protubérances. De petites gouttelettes se séparent ainsi de la goutte mère.

Il y aura rupture de la goutte s'il existe un degré suffisant de déformation (contraintes normales et tangentielles). De plus, la région où se trouve la zone d'écoulement provoquant la déformation doit être suffisamment étendue pour contenir la goutte à déformer. Enfin, cet écoulement perturbateur pour la goutte doit persister assez longtemps.

D'un point de vue physique, c'est-à-dire microscopique, la rupture est le résultat du développement de phénomènes d'instabilités (instabilité du jet d'eau).

Le Génie des Procédés approche ces phénomènes très complexes de façon macroscopique en introduisant des nombres adimensionnels caractéristiques. De ce cas, la rupture apparaît lorsque les forces de déformation sont supérieures aux forces de cohésion qui sont les forces de conservation de forme. Le nombre de Weber prend en compte l'équilibre entre la rupture et la coalescence des gouttelettes. L'augmentation du nombre de Weber est associée à une plus grande tendance à la déformation des gouttelettes de se produire à fort cisaillement. Selon le régime d'écoulement de la phase liquide continue autour de la goutte, de nombreuses expressions du nombre de Weber se posent. Dans un réacteur agité et en régime d'écoulement turbulent ($Re > 10^4$) le nombre de Weber est exprimé comme suit:

$$We = \frac{\text{forces de déformation}}{\text{forces de cohésion}} = \frac{\rho_c N^2 D_i^3}{\gamma} \quad (7)$$

Le nombre de Weber critique We^{crit} , représente la valeur We pour laquelle la goutte de diamètre d_{max} se rompt.

Les premières études de Hinze [Hinze 1955] et Shinnar [Shinnar 1961] ont lié la taille maximale des gouttes stables d_{max} à la dissipation locale maximale de l'énergie dans un réacteur agité, dans le cas d'une solution diluée en mode turbulent et dans laquelle le phénomène dominant est la rupture des gouttes. Pour un diamètre de gouttes supérieur à d_{max} , la goutte ne résiste plus à la rupture. Lasigetty et al. [Lasigetty 1986] ont donné une relation permettant la prédiction de d_{max} dans le cas de deux fluides non visqueux mécaniquement agités par une turbine Rushton dans un réacteur :

$$\frac{d_{\max}}{D} = 0.125 We^{-0.6} \quad (8)$$

Leng et Calabresse [Leng 2004] ont rapporté dans leur revue que la puissance spécifique d'agitation moyenne ε est proportionnelle à sa valeur maximale ε_{\max} d'une part, et qu'à l'équilibre des tailles d_{\max} est proportionnel à $d_{3,2}$ d'autre part. Avec ces hypothèses, ils ont démontré que :

$$d_{3,2} \propto \varepsilon^{-0.4} \quad (9)$$

Le temps de circulation dans le réacteur t_{circ} est le temps nécessaire pour qu'un élément de flux passe régulièrement à côté de l'agitateur. Ce temps dépend de l'agitateur, la géométrie du réacteur et le type du régime d'écoulement. Dans le cas des réacteurs agités dans des conditions d'écoulement turbulent, le temps moyen de circulation, selon Roustan [Roustan 1999] est calculé en utilisant les corrélations suivantes :

$$N.t_{\text{circ}} = 6 \left(\frac{T}{D} \right)^2 \text{ pour un agitateur à flux axial ; et } N.t_{\text{circ}} = 4 \left(\frac{T}{D} \right)^2 \text{ pour une turbine de Rushton} \quad (10)$$

1-8- Modélisation des mécanismes de coalescence et de brisure

Une attention considérable de la recherche est axée sur la modélisation des processus d'émulsification H/E. Depuis plusieurs décennies, certains auteurs utilisent l'équation de bilan de population (EBP), qui fournit un cadre formel dans lequel l'évolution de la distribution de taille des gouttes peut être calculée. La prédiction de la DTG préparés dans des réacteurs agités en turbulence [O'Rourke 2010; Ramkrishna 2000] ou avec homogénéisateurs haute pression [Floury 2004a&b; Raikar 2009; Tcholakova 2007; Vankova 2007a&b] est toujours en discussion. Le principal défi associé à la mise en œuvre de modèles prédictifs est l'obtention d'expressions cinétiques des mécanismes en jeu en émulsification : la brisure, la coalescence et parfois le murissement d'Ostwald. Ce dernier phénomène n'est pas retenu la plupart du temps car il n'est pas présent de manière significative pendant l'émulsification. Seuls les mécanismes de brisure et de coalescence sont considérés.

La modélisation du mécanisme de brisure passe par l'expression mathématique d'un noyau de brisure. Selon les hypothèses, ils peuvent être classés et des auteurs dans la littérature en font une revue [Lasheras 2002 ; Patruno 2009 ; Liao 2009]. De plus, il est nécessaire de définir la distribution de taille des gouttelettes « filles » qui sont issues de la brisure. Liao et Lucas [Liao 2009] font un classement selon la nature empirique, statistique ou physique du modèle et recommandent un modèle physique. Ces mêmes auteurs proposent une

revue sur les noyaux de coalescence. Ceux ci sont construits mathématiquement en considérant le produit d'une fréquence de collision et d'une efficacité d'agrégation. La fréquence de collision peut être provoquée par des forces de cisaillement, des forces s'exerçant dans la masse du fluide, par une turbulence de sillage, par la capture de gouttes dans des tourbillons. L'efficacité de coalescence peut être obtenue par un modèle de drainage du film interstitiel entre deux gouttes [Prince 1990] ou par un modèle énergétique [Liao 2010].

Les modèles de brisure et de coalescence sont en théorie valides pour des particules fluides (bulles ou gouttes). La plupart des modèles historiques développés de brisure le sont pour des bulles dispersées dans un liquide, peut être parce que les observations *in situ* étaient plus faciles à réaliser. Cependant l'hypothèse que les gouttes se comportent comme des bulles a des limites. Les gouttes ont une densité plus élevées que les bulles ce qui ralentit fortement la vitesse de brisure. L'équilibre de tailles est donc atteint après une durée d'agitation plus importante. De plus, la taille des bulles est généralement millimétrique alors que celles des gouttes sont micrométriques voire submicroniques. Par conséquence, des niveaux d'énergie plus importants sont requis pour briser les gouttes. L'observation de la brisure de gouttes est plus récente. Enfin, comme l'a souligné Sathyagal et al. [Sathyagal 1996] et O'Rourke et Mac Loughlin [O'Rourke 2005], ces observations doivent être menées *in situ* sur les longues périodes transitoires qui précèdent l'obtention d'une distribution stable de gouttes. Ceci a été rendu possible par l'émergence de capteurs *in situ* qui fournissent des mesures de plus en plus fiables.

2- Cristallisation

Cette partie présente les bases de la cristallisation en solution. En premier, les notions de base seront définies, ensuite les différents mécanismes régissant l'apparition et la croissance des cristaux seront exposés ainsi que les équations cinétiques proposées pour décrire ces phénomènes. En dernier le cas spécifique de la cristallisation en émulsion est détaillé.

La cristallisation, par définition, est un changement d'état qui conduit, à partir d'une phase gazeuse ou liquide (solution ou bain fondu), à un solide appelé cristal, de structure régulière et organisée [Puel 2005].

Les mécanismes sont régis par deux paramètres de base : la concentration et la sursaturation. Un cristal naît puis grandit. Il y a donc au moins deux étapes dans la cristallisation : la nucléation et la croissance.

2-1- Notions de base de la cristallisation en solution

La cristallisation en solution est un procédé très largement utilisé industriellement comme technique de séparation, de purification et de mise en forme du solide. Les enjeux actuels de la cristallisation consistent à maîtriser les propriétés des cristaux obtenus telles que la pureté, le faciès, la distribution granulométrique, la structure cristalline tout en répondant à des impératifs économiques et environnementaux.

Souvent, le terme cristallisation est réservé à la formation des cristaux par variation de température, alors que le terme précipitation concerne davantage la formation de cristaux par variation de pH ou par mélange de solutions contenant les réactifs appropriés.

2-1-1- Solution

Une solution est un mélange liquide homogène de plusieurs composés. Le constituant majoritaire est communément appelé solvant. Il se peut certaines fois que plusieurs espèces jouent ce rôle (co-solvants). Les autres composés sont alors nommés solutés.

2-1-2- Concentration

La concentration définit la quantité d'un soluté présente dans une quantité donnée de solution ou de solvant.

2-1-3- Solubilité

La solubilité correspond à la concentration maximale en soluté pouvant être dissout dans une solution de composition et de température données. Par la suite, elle est notée C^* .

2-1-4- Courbe de solubilité

La courbe de solubilité représente la variation de la solubilité en fonction de la température à une pression fixe. Ce diagramme (C, T) est une donnée de base de la cristallisation en solution (cf. Figure 1.2).

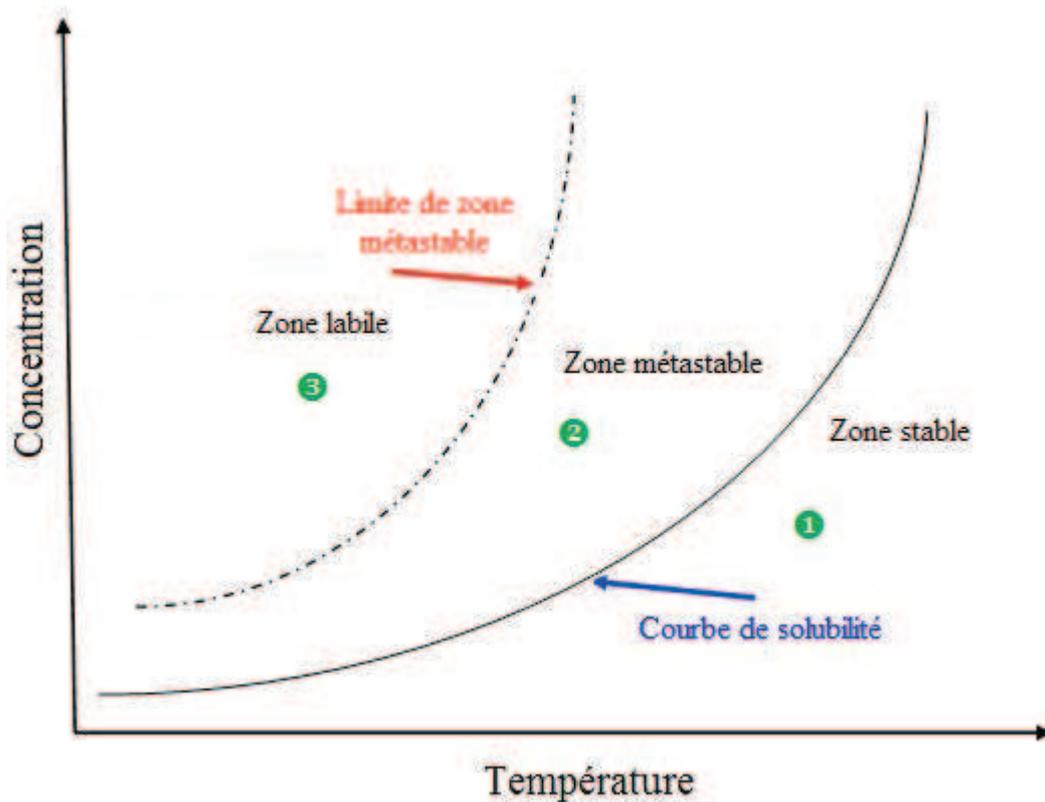


Figure 1.2- Diagramme Concentration-Température

2-1-5- Sursaturation

La solubilité est une concentration maximale obtenue par dissolution, mais ne représente pas pour autant une limite physique. Il est en effet possible d'obtenir une concentration plus élevée. La différence entre cette concentration et la solubilité est appelée sursaturation.

La sursaturation peut être définie mathématiquement de plusieurs façons. Elle est la force motrice de la cristallisation et par conséquent se traduit par une différence de potentiel chimique :

$$\Delta\mu = \mu - \mu^* \quad (11)$$

Avec $\Delta\mu$ différence de potentiel chimique ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$)
 μ potentiel chimique du soluté dans la solution sursaturée ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$)
 μ^* potentiel chimique du soluté à l'équilibre thermodynamique ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$)

Le potentiel chimique d'un soluté est lié à son activité par la loi :

$$\mu = \mu^\circ + RT \ln(a) \quad (12)$$

Avec μ° potentiel chimique du soluté dans l'état de référence ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$)
 R constante des gaz parfaits ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)
 T température de travail (K)
 a activité du soluté

En remplaçant l'activité par la concentration dans le cas d'une solution diluée, la force motrice $\Delta\mu$ de la cristallisation peut s'exprimer par :

$$\Delta\mu = kT \ln \frac{C}{C^*} \quad (13)$$

Avec k constante de Boltzmann = $1,38 \times 10^{-23}$ J.K⁻¹
 T température thermodynamique (K).

Il est possible de définir la sursaturation de différentes manières. La façon la plus pertinente est peut-être d'utiliser les quantités sans dimension :

$$\text{Le degré de sursaturation } \beta = \frac{C}{C^*} \quad (14)$$

$$\text{ou la sursaturation relative } \sigma = \frac{(C - C^*)}{C} \quad (15)$$

Avec $\sigma = \beta - 1 \approx \ln \beta$ lorsque β est proche de 1.

β et σ présentent l'avantage d'être normés par rapport à la solubilité C^* et de permettre des comparaisons plus faciles entre différents systèmes. Elles ne sont cependant pas tout à fait indépendantes des expressions et unités choisies pour C et C^* (fractions molaires, molarités, etc.), et les représentations graphiques en fonction de ces variables en seront donc affectées.

Par ailleurs, la définition de la sursaturation la plus communément utilisée dans l'industrie est la différence : $C - C^*$, dite sursaturation absolue. Il est alors évident que la valeur de cette différence va dépendre énormément des unités choisies.

La sursaturation peut être obtenue par plusieurs procédés :

- Par refroidissement d'une solution concentrée
- Par concentration par évaporation de solvant (isotherme, adiabatique)
- Par relargage dans un co-solvant dans lequel la solubilité est plus faible
- Par modification du pH entraînant une diminution de solubilité

En terme de cristallisation, le domaine sursaturé représente la zone de température et de concentration où un cristal placé dans une telle solution croît jusqu'au retour de la concentration à sa solubilité. Trois zones peuvent être décrites :

1- La zone stable ou sous-saturée : elle se situe sous la courbe de solubilité, un cristal introduit dans une telle solution se dissoudra.

2- La zone métastable : elle est comprise entre la courbe de solubilité et une courbe dite de limite de zone métastable (LZM). Aucune apparition significative de germes cristallins à partir d'une solution claire (ne contenant aucun cristal) n'est possible ; par contre des cristaux introduits peuvent grossir.

3- La zone labile : située au-delà de la limite de zone métastable, c'est un domaine où la nucléation primaire a lieu de façon spontanée et intense.

2-2- La nucléation

La cristallisation repose sur l'apparition de germes à l'intérieur de la solution sursaturée. Autour de ces noyaux, appelés nucléi, les molécules de soluté vont s'organiser. La formation de ces germes représente la phase de nucléation. Ce phénomène joue un rôle très important dans le déroulement de la cristallisation car il contrôle le nombre de cristaux produits et par la même occasion la distribution granulométrique de ceux-ci.

Deux théories existent sur la germination de cristaux en solution. La théorie classique de nucléation qui, au départ, a été élaborée pour la nucléation d'une phase vapeur au sein d'une phase liquide et qui a été étendue à la nucléation de solide en solution : c'est une théorie avec une seule étape mécanistique. Les approches thermodynamiques et cinétiques sont largement diffusées [Zettlemoyer 1969]. La deuxième théorie beaucoup plus récente a été proposée par Kashchiev et coll. [Kashchiev 2005] pour les composés moléculaires et propose un mécanisme en deux étapes où la densification des molécules a lieu dans un premier temps puis survient un arrangement ordonné des molécules qui donne naissance à une structure cristalline dans une seconde période. La présence d'une séparation de phase liquide/liquide semble favorable à ce mécanisme [Ten Wolde 1997]. Ces deux approches sont toujours en discussion [Vekilov 2010]. C'est en se basant sur la théorie classique de la nucléation que l'on a pu simplement expliquer pourquoi le confinement de la solution en petit volume peut modifier l'occurrence et la cinétique de germination [Grossier 2009].

Selon la théorie classique, il existe plusieurs mécanismes en compétition, selon les conditions opératoires et l'état du milieu. Tout d'abord, deux types de nucléation peuvent être définis selon la présence ou non de cristaux de l'espèce à cristalliser : la nucléation primaire et la nucléation secondaire. Ensuite, chacun de ces types regroupe un certain nombre de mécanismes qui seront détaillés par la suite.

2-2-1- La nucléation primaire

Cette nucléation a lieu dans la zone labile, c'est-à-dire au-delà de la courbe de sursaturation limite. Elle s'effectue en l'absence de cristaux de l'espèce à cristalliser. C'est un phénomène intense et nécessitant une sursaturation élevée. Les cristaux apparaissent à différents endroits du réacteur agité :

- Dans un endroit quelconque, de façon spontanée : nucléation primaire homogène.
- Sur les parois, l'agitateur, les contrepales ou des impuretés solides : nucléation primaire hétérogène.

Nucléation primaire homogène :

Ce mécanisme a fait l'objet d'études approfondies et deux approches sont envisageables : thermodynamique et cinétique.

L'approche thermodynamique

Lorsque les germes, clusters de plusieurs molécules, atteignent une taille critique, un réarrangement s'effectue pour former les premières mailles cristallines. En dessous de cette taille ils se désagrègent. Cette limite est déterminée par le calcul de la variation d'énergie libre liée à la création de l'interface solide/liquide et au réarrangement en une maille cristalline. Pour un germe sphérique, une composante surfacique et une composante volumique forment cette énergie libre :

$$\Delta G = \Delta G_s + \Delta G_v \quad (16)$$

$$\Delta G = 4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot \gamma_{g,l} - \frac{4 \cdot \pi \cdot r^3}{3 \cdot v_m} \cdot \Delta \mu \quad (17)$$

En intégrant l'expression (13) dans l'expression (17) dans le cas de la cristallisation en solution, on obtient :

$$\Delta G = 4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot \gamma_{g,l} - \frac{4 \cdot \pi \cdot r^3}{3 \cdot v_m} \cdot k \cdot T \cdot \ln(\beta) \quad (18)$$

- Avec ΔG variation globale d'enthalpie libre du germe (J/mol)
 ΔG_s variation d'enthalpie libre liée à la création de surface (J/mol)
 ΔG_v variation d'enthalpie libre liée à la création de volume (J/mol)
 r rayon du germe (m)
 $\gamma_{g,l}$ tension interfaciale germe/liquide (J/m²)
 v_m volume d'une molécule dans le germe (m³)
 k constante de Boltzmann (J/K)
 T température (K).

La création de l'interface liquide/solide, donc de la surface, demande de l'énergie (>0). Par contre, la réorganisation en une structure cristalline plus stable est favorisée (<0). Le système présente un équilibre instable pour $r = r_{\text{hom}}^{\text{crit}}$. Pour $r < r_{\text{hom}}^{\text{crit}}$ le germe se dissout, pour $r > r_{\text{hom}}^{\text{crit}}$ il croît. En dérivant l'équation, le rayon critique d'un germe sphérique obtenu par nucléation homogène est donné par :

$$r_{\text{hom}}^{\text{crit}} = \frac{2 \cdot v_m \cdot \gamma_{g,l}}{\Delta\mu} \quad (19)$$

En intégrant l'expression (13) dans l'expression (19) dans le cas de la cristallisation en solution, on obtient :

$$r_{\text{hom}}^{\text{crit}} = \frac{2 \cdot v_m \cdot \gamma_{g,l}}{k \cdot T \cdot \ln(\beta)} \quad (20)$$

L'énergie d'activation critique associée est :

$$\Delta G_{\text{hom}}^{\text{crit}} = \frac{1}{3} (4 \cdot \pi \cdot (r^{\text{crit}})^2 \cdot \gamma_{g,l}) = \frac{16 \cdot \pi}{3} \cdot \frac{v_m^2 \cdot \gamma_{g,l}^3}{(k \cdot T)^2 \cdot \ln^2(\beta)} \quad (21)$$

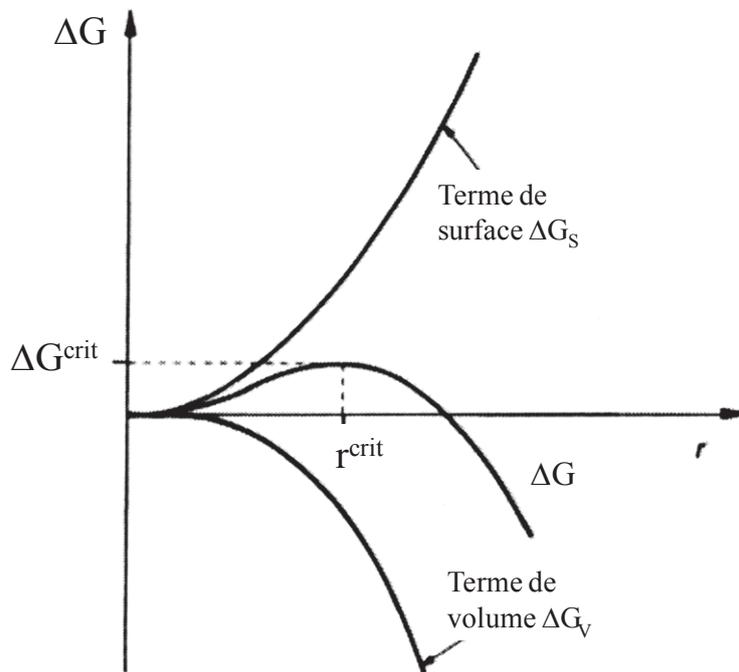
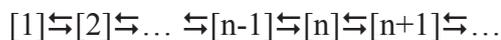


Figure 1.3- Variation de l'enthalpie libre d'activation de nucléation homogène en fonction du rayon du germe

La nucléation primaire homogène sera favorisée par une sursaturation importante, une température élevée, mais aussi par la solubilité. En effet lorsque l'affinité entre le solide et le solvant augmente, la tension interfaciale diminue et la solubilité augmente.

L'approche cinétique

La théorie se fonde sur le mécanisme de Szilard [Zettlemoyer 1969] d'attachement-détachement par collision entre des molécules dispersées (monomères) :



Le modèle cinétique dépend donc du calcul de la probabilité de rencontre entre les molécules et les clusters [Kashchiev2003].

La fréquence de nucléation primaire homogène peut s'exprimer sous la forme :

$$r_{N_{1, \text{hom}}} = \bar{n} \cdot S^{\text{crit}} \cdot N_c \cdot Z \quad (22)$$

- Avec $r_{N_{1, \text{hom}}}$ fréquence de nucléation primaire homogène (m^{-3}/s)
 \bar{n} coefficient d'impact (m^{-2}/s)
 S^{crit} surface d'un germe critique (m^2)
 N_c concentration volumique des germes critiques (m^{-3})
 Z facteur de Zeldovitch

Les différents termes peuvent être rassemblés en une expression de la fréquence de nucléation de la forme :

$$r_{N_{1, \text{hom}}} = A_{\text{hom}} \cdot f(\beta) \cdot \exp\left(-\frac{B_{\text{hom}}}{\ln^2(\beta)}\right) \quad (23)$$

- Avec A_{hom} facteur pré-exponentiel (indépendant de la sursaturation) ($[\text{nb}]/(\text{m}^3 \cdot \text{s})$)
 $f(\beta)$ facteur fonction de la sursaturation
 B_{hom} facteur exponentiel (indépendant de la sursaturation)

Cette expression présente une forte non-linéarité avec la sursaturation. Pour A_{hom} et B_{hom} fixés, une sursaturation limite peut être définie, en dessous de laquelle la nucléation est pratiquement nulle. La limite de la zone métastable trouve ainsi une explication cinétique.

Nucléation primaire hétérogène

Lors d'opérations de cristallisation en solution, industrielle ou en laboratoire, de nombreuses impuretés sont présentes : poussières, sous-produits des réactions amont, particules métalliques, ... Ces impuretés solides peuvent jouer un rôle de « catalyseur » de la nucléation. Celle-ci s'effectuant alors en contact avec d'autres particules est dite hétérogène. Deux cas sont à envisagés : les germes bi- et tridimensionnels.

Lorsque le germe se forme sur un support solide, ou substrat, trois énergies interfaciales entre germe et liquide $\gamma_{g,l}$; entre substrat et liquide $\gamma_{s,l}$; et entre substrat et germe $\gamma_{s,g}$ sont mises en jeu (figure 1.4).

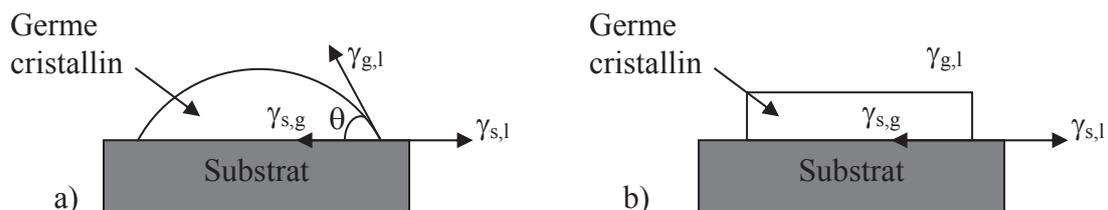


Figure 1.4- germes a) tridimensionnel et b) bidimensionnel

Ces énergies interfaciales sont reliées par la relation de Young :

$$\gamma_{s,l} = \gamma_{g,s} + \gamma_{g,l} \cos \theta \quad (24)$$

- Avec θ angle de contact du germe avec le substrat
 $\gamma_{s,g}$ tension interfaciale substrat/germe ($J \cdot m^{-2}$)
 $\gamma_{s,l}$ tension interfaciale substrat/solution ($J \cdot m^{-2}$)
 $\gamma_{g,l}$ tension interfaciale germe/solution ($J \cdot m^{-2}$)

✓ *Le germe tridimensionnel*

L'énergie d'activation nécessaire à la formation d'un germe cristallin sur la surface du substrat est égale à l'énergie d'activation de nucléation primaire homogène, pondérée d'un facteur de réduction d'énergie f_{het} compris entre 0 et 1.

$$\Delta G_{het}^{crit} = f_{het} \cdot \Delta G_{hom}^{crit} \quad (25)$$

Ce facteur est fonction de l'affinité soluté/substrat. En supposant le germe en forme de calotte sphérique son expression est :

$$f_{het} = \frac{(2 + \cos(\theta)) \cdot (1 - \cos(\theta))}{4} \quad (26)$$

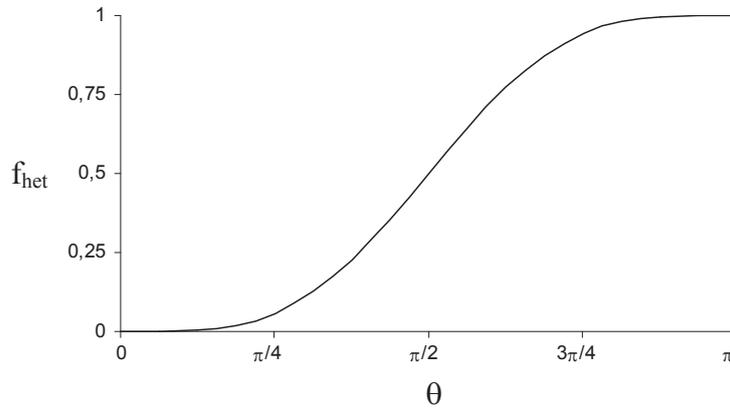


Figure 1.5- Evolution du facteur de réduction d'énergie en fonction de l'angle de contact

✓ *Le germe bidimensionnel*

Il est présenté par Kashchiev et van Rosmalen [Kashchiev 2003]. C'est un cas limite si l'angle de mouillage est proche de 0 ou si l'équation de Young n'est plus vérifiée ($\gamma_{s,l} > \gamma_{s,g} + \gamma_{g,l}$).

Il faut alors recalculer le terme d'énergie de surface. La variation d'énergie devient :

$$\Delta G = \pi \cdot r^2 \cdot \Delta\gamma + 2 \cdot \pi \cdot r \cdot d_m \cdot \gamma_{g,l} - \frac{\pi \cdot r^2}{a_0} \cdot k \cdot T \cdot \ln(\beta) \quad (27)$$

Avec $\Delta\gamma = \gamma_{g,l} + \gamma_{g,s} - \gamma_{s,l}$

a_0 aire occupée par une molécule de soluté à la surface du substrat (m^2)

Le rayon critique pour un germe bidimensionnel circulaire est alors :

$$r_{het}^{crit} = \frac{a_0 \cdot d_m \cdot \gamma_{g,l}}{k \cdot T \cdot \ln(\beta) - a_0 \cdot \Delta\gamma} \quad (28)$$

L'énergie d'activation qui en découle est :

$$\Delta G_{het}^{crit} = \frac{\pi \cdot a_0 \cdot d_m^2 \cdot \gamma_{g,l}^2}{k \cdot T \cdot \ln(\beta) - a_0 \cdot \Delta\gamma} \quad (29)$$

L'expression cinétique est identique à celle utilisée pour la nucléation primaire homogène :

$$r_{N_{1,het}} = \bar{n} \cdot S^{crit} \cdot N_c \cdot Z \quad (30)$$

Avec $r_{N_{1,het}}$ fréquence stationnaire de nucléation primaire hétérogène ($m^{-3} \cdot s^{-1}$)

Certains termes sont modifiés par la présence du substrat, mais il reste possible de mettre cette expression sous une forme analogue à l'équation (23):

Pour le germe tridimensionnel :

$$r_{N_{1,het}} = A_{het} \cdot f(\beta) \cdot \exp\left(-\frac{B_{het}}{\ln^2(\beta)}\right) \quad (31)$$

Pour le germe bidimensionnel :

$$r_{N_{1,het}} = A_{het} \cdot f(\beta) \cdot \exp\left(-\frac{B_{het}}{\ln(\beta) - \frac{a_0 \cdot \Delta\gamma}{k \cdot T}}\right) \quad (32)$$

2-2-2- La nucléation secondaire

La nucléation secondaire regroupe l'ensemble des mécanismes d'apparition de nucléi en présence de cristaux de l'espèce à cristalliser. Deux classes de mécanismes sont discernables : les nucléations secondaires de contact et de surface.

Nucléation secondaire de surface

Tout comme la nucléation primaire, ce mécanisme est activé. Par voie de conséquence, il possède un seuil critique de sursaturation déclenchant le mécanisme. Il présente aussi une forte non-linéarité vis-à-vis de la sursaturation, il est aussi appelé nucléation secondaire vraie. Verdurand et al. [Verdurand 2005] montrent que les germes formés à la surface peuvent soit se détacher immédiatement après leur naissance, soit croître rapidement à la surface du cristal. Etant donné qu'ils ne sont pas alignés par rapport à la structure du cristal, ils peuvent se détacher par action mécanique et rejoindre la solution pour continuer de croître.

La théorie se base sur celle de la nucléation primaire hétérogène bidimensionnelle. Mersmann [Mersmann 2001] calcule l'énergie libre d'activation du germe critique :

$$\Delta G_{surf}^{crit} = \pi \cdot \frac{\gamma_e^2 \cdot d_{im}^2}{k \cdot T \cdot \ln(\beta)} \quad (33)$$

Avec d_{im} distance intermoléculaire (m)
 γ_e énergie libre de lisière ($\gamma_e \approx \gamma_{g,l} \cdot d_m$) (J/m)

Kashchiev et van Rosmalen [Kashchiev2003] simplifie l'équation (32), avec $\gamma_{s,l} = \gamma_{g,l}$ et $\gamma_{g,s} = 0$:

$$\Delta G_{surf}^{crit} = \frac{\pi \cdot a_0 \cdot d_m^2 \cdot \gamma_{g,l}^2}{k \cdot T \cdot \ln(\beta)} \quad (34)$$

Les deux expressions sont très proches mais là où Mersmann utilise le diamètre intermoléculaire au carré, Kashchiev préfère la surface de substrat occupée par une molécule de soluté dans le germe.

La fréquence surfacique de germination bidimensionnelle s'écrit alors :

$$j_{N_2,surf} = \frac{D_{AB}}{d_m^4} \cdot \exp \left(- \frac{\pi \cdot \left[K \cdot \ln \left(\frac{C_c}{C^*} \right) \right]^2}{\ln(\beta)} \right) \quad (35)$$

Avec $j_{N_2,surf}$ fréquence surfacique de germination bidimensionnelle ($m^{-2} \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}$)

La fréquence de nucléation secondaire de surface est obtenue en multipliant cette expression par la surface des cristaux présents et par un facteur d'efficacité lié au détachement et à la survie des germes :

$$r_{N_2,surf} = E \cdot a_c \cdot j_{N_2,surf} = E \cdot a_c \cdot \frac{D_{AB}}{d_m^4} \cdot \exp \left(- \frac{\pi \cdot \left[K \cdot \ln \left(\frac{C_c}{C^*} \right) \right]^2}{\ln(\beta)} \right) \quad (36)$$

Avec $r_{N_2,surf}$ fréquence de nucléation secondaire de surface ($[nb]/(m^2 \cdot s)$)
 a_c surface de cristaux disponibles par volume total de suspension (m^2/m^3)
 E facteur d'efficacité (à estimer expérimentalement ou par modélisation)

Nucléation secondaire de contact

Dans une cuve agitée, les collisions entre les cristaux ou avec l'agitateur et les parois provoquent la brisure des cristaux [Liiri 2002], créant ainsi de nouvelles entités.

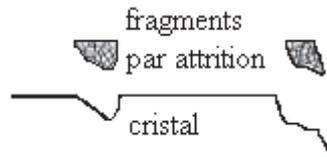


Figure 1.6- Création de germes secondaire par attrition [Van der Heijden1994]

Les facteurs influençant la cinétique de nucléation secondaire de contact sont : la vitesse d'agitation (N), le type d'agitateur (N_p), son diamètre (regroupés dans le terme de puissance dissipée ε), la concentration en cristaux. La sursaturation joue tout de même un rôle dans ce phénomène car l'attrition est liée à la croissance des cristaux. D'après van der Heijden [Van der Heijden 1994], le nombre de fragments inférieurs à $4\mu\text{m}$ (micro-attrition) est indépendant de la sursaturation alors que la macro-attrition (fragments supérieurs à $4\mu\text{m}$) est une fonction linéaire croissante de la sursaturation. Mais, ce mécanisme n'est pas considéré comme activé car ne nécessitant pas une sursaturation seuil, à partir de laquelle le phénomène se déclenche.

L'expression usuelle phénoménologique de la cinétique de nucléation secondaire de contact est :

$$r_{N_2,att} = k_{att} \cdot \varepsilon^{j_E} \cdot C_S^{j_S} \cdot \Delta C^{j_A} \quad (37)$$

Avec $r_{N_2,att}$ fréquence de nucléation secondaire par attrition ($[\text{nb}]/(\text{m}^3 \cdot \text{s})$)

k_{att} facteur d'attrition apparent

ε puissance d'agitation dissipée par unité de masse de suspension ($\text{W} \cdot \text{kg}^{-1}$)

C_S concentration en solide dans la suspension ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$)

ΔC sursaturation absolue ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$)

j_A, j_E, j_S exposants

j_E est souvent égal à 1, j_S varie entre 1 pour des contacts cristal/agitateur et 2 pour des contacts cristal/cristal, j_A est généralement compris entre 1 et 2. La sursaturation absolue peut être remplacée par la sursaturation relative pour mieux tenir compte de la variation de température dans le cas d'une cristallisation discontinue (Thèse d'Oullion2005 [Oullion 2005]).

2-2-3- Comparatif des mécanismes et des cinétiques de nucléation

Le comparatif des cinq mécanismes présentés ci-avant, est basé sur le diagramme concentration de soluté fonction de la température (figure 1.7) où sont représentées la courbe de solubilité et les limites de zone métastable des différents types de nucléation. La zone sursaturée peut être divisée en quatre parties, que nous décrivons à sursaturation croissante :

- zone 1 : les nuclei ne peuvent se former que par la nucléation secondaire de contact, dès qu'il y a des cristaux présents en suspension. La cinétique de germination est peu intense et maîtrisée. C'est aussi la zone de prédilection de l'ensemencement et du fonctionnement des cristalliseurs industriels maîtrisé par l'opérateur. Les trois autres mécanismes de nucléation sont cinétiquement inactifs;

- zone 2 : toujours en présence au préalable de cristaux, la sursaturation est suffisante pour que la nucléation secondaire surfacique se produise. Cette dernière est alors dominante devant la nucléation secondaire de contact toujours en cours. Les germinations primaires sont absentes;

- zone 3 : la nucléation primaire hétérogène se développe et complète la production de germes. Les nucléations primaires hétérogène et secondaire surfacique dominent par leur cinétique la production de germes. Il faut atteindre cette zone pour créer les premiers germes en solution si aucun ensemencement n'est réalisé en début de cristallisation;

- zone 4 : les germes se forment très majoritairement par nucléation primaire homogène. Ce mécanisme est tellement intense qu'il masque en général tous les autres mécanismes qui existent toujours. Ce domaine de sursaturation se rencontre en général lors de la précipitation de produits inorganiques, de bases ou d'acides organiques.

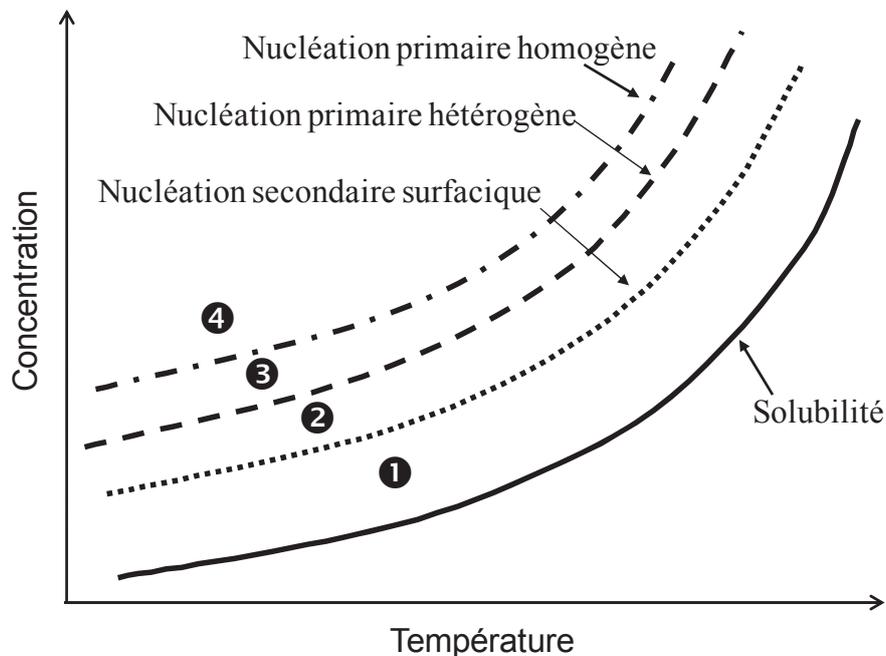


Figure 1.7- Limites de zone métastable des mécanismes de nucléation [Puel 2005]

2-3- La croissance

2-3-1- Généralités

Dès lors que des germes stables, de taille supérieure au rayon critique, se forment dans un milieu sursaturé, ils vont consommer l'excès de soluté en intégrant les molécules dans leurs réseaux cristallins. Les cristaux vont ainsi croître pour ramener le système vers l'état d'équilibre. L'effet de la croissance est une augmentation de la masse des germes, donc de leur taille, l'importance de la croissance sur les autres phénomènes (nucléations, agglomération, brisure) déterminera la taille moyenne des cristaux.

L'intégration nécessite le passage de l'interface solide/liquide. Cela s'effectue en plusieurs étapes (cf. figure 1.8). Selon le phénomène limitant, différentes théories ont été proposées, seules certaines sont assez bien connues pour permettre la détermination d'une vitesse de croissance.

Les sites d'intégration sont définis par le modèle de Kossel, qui présente trois types de face : les faces planes (F) et les faces rugueuses en escalier (S) et en crans (K) (cf. figure 1.9). La croissance des faces S et K est énergétiquement favorisée. Leurs vitesses de développement seront donc plus rapides que pour les faces F. Et donc, au final, seules subsisteront les faces planes à croissance lente. Celles-ci se développent, soit par mécanisme de germination bidimensionnelle (Fa), soit par croissance en spirale suite à une dislocation (Fb).

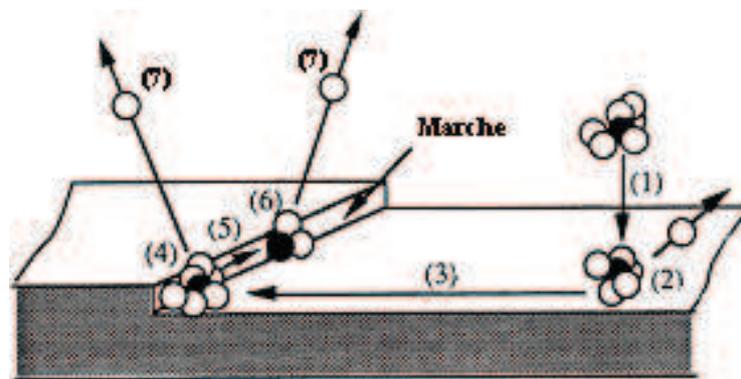


Figure 1.8- Etapes présidant à la croissance des cristaux [Mullin2001]

- 1) Diffusion de la molécule entourée du solvant à travers la couche limite
- 2) Adsorption à la surface du cristal
- 3) Diffusion à la surface du cristal
- 4) Attachement à une marche
- 5) Diffusion dans la marche
- 6) Intégration au réseau cristallin
- 7) Libération totale ou partielle du solvant

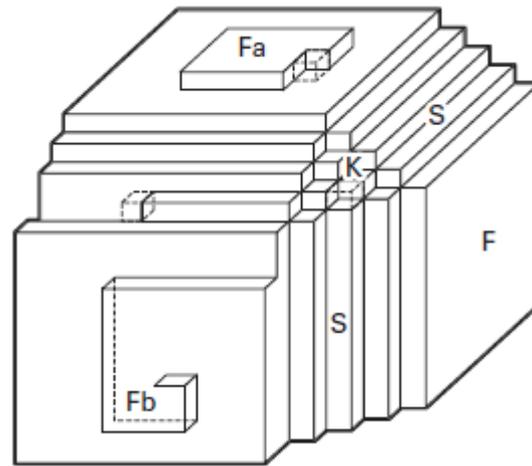


Figure 1.9- Représentation schématique des faces d'un cristal : (S) en escalier, (K) en crans, (F) planes, (Fa) planes en croissance par germination bidimensionnelle, (Fb) planes en croissance par dislocation vis [Puel 2005]

2-3-2- La croissance par germination bidimensionnelle

Sur les faces F parfaitement planes, une molécule de soluté ne trouve pas de site préférentiel pour s'adsorber. Elle diffuse alors sur la surface et par agrégation avec d'autres molécules de soluté forme un germe stable. La vitesse d'apparition de ces nucléi est basée sur le même principe que la nucléation primaire hétérogène bidimensionnelle vue précédemment. Ohara et Reid [Ohara 1973] proposent trois modèles (cf. figure 1.10) :

- La croissance mononucléaire : la vitesse d'étalement du germe est supposée infinie. La cinétique de croissance ne dépend donc que de l'apparition du germe 2D. Il s'agit d'un phénomène activé et proportionnel à l'aire totale de la face cristalline.
- La croissance polynucléaire : la vitesse d'étalement est pratiquement nulle. La face du cristal se recouvre par la multiplication des germes.
- La croissance « Birth & Spread » : plusieurs germes se forment et s'étalent à une vitesse constante. De nouveaux peuvent apparaître sur ceux en croissance.

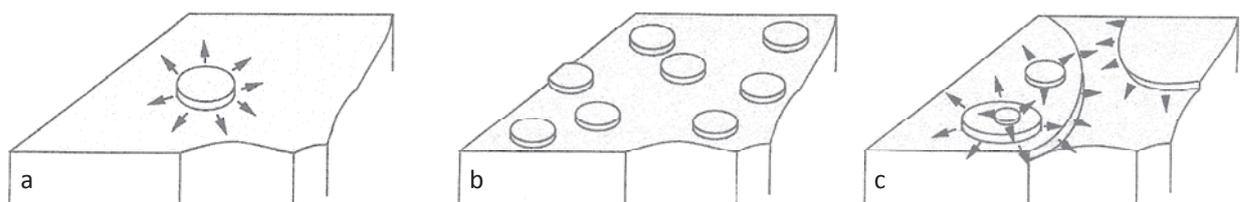


Figure 1.10- Différents modèles de croissance par germination bidimensionnelle
a) mononucléaire, b) polynucléaire, c) « Birth & Spread »

Les vitesses de croissance issues de ces modèles sont de la forme :

$$v = A' \cdot \sigma^p \cdot \exp\left(\frac{B'}{\sigma}\right) \quad (38)$$

Pour la croissance mononucléaire $p=1/2$, pour la croissance polynucléaire $p=-3/2$ et pour la croissance « Birth & Spread » $p \approx 5/6$.

Le modèle « Birth & Spread » est valable pour des sursaturations suffisamment élevées. Néanmoins, aux faibles sursaturations, il sous-estime la vitesse de croissance. Le modèle BCF, qui décrit la croissance comme un mécanisme continu, est alors privilégié.

2-3-3- Le modèle BCF ou croissance par dislocation vis

Selon l'hypothèse de Franck en 1949, les faces F ne sont pas toujours planes, elles peuvent présenter des imperfections à l'origine de la croissance, et en particulier les dislocations vis. Celle-ci est un défaut bidimensionnel généré par cisaillement dans une partie du cristal, le long d'une ligne de dislocation (cf. figure 1.11).

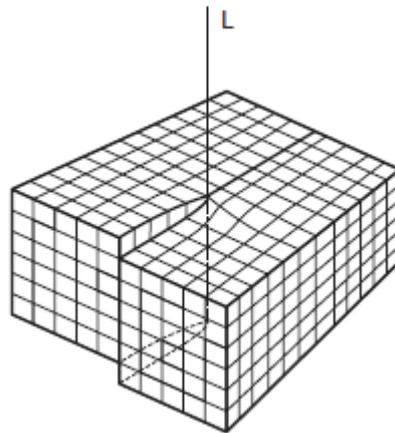


Figure 1.11- Dislocation vis générée par cisaillement le long de la ligne de dislocation L

Un gradin émerge de la face du cristal, il est appelé arête exposée. Les molécules de soluté trouvent le long de cette marche des sites d'intégration préférentielle. La croissance va s'effectuer le long de ce gradin en rotation autour du point d'émergence. Après une révolution complète le cristal se retrouve dans la configuration initiale mais avec une couche moléculaire supplémentaire. En fait une spirale de croissance peut être observée.

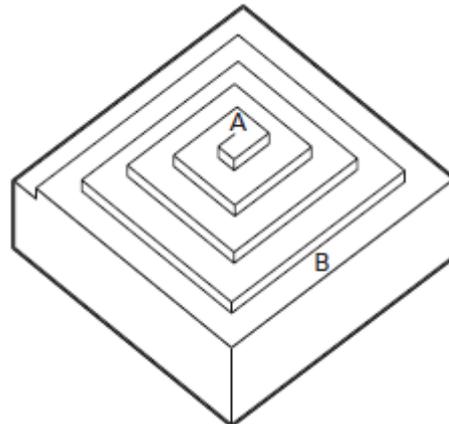


Figure 1.12- Représentation schématique d'une spirale de croissance polygonale

Le modèle BCF (Burton Cabrera Franck) considère la diffusion superficielle comme étape limitante. En exprimant la vitesse normale de croissance de la face :

$$v = \frac{u \cdot h}{Y} \quad (39)$$

Avec v vitesse normale de croissance de la face ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)
 u vitesse latérale de progression du gradin ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)
 h hauteur d'un gradin (m)
 Y équidistance entre gradins (m)

Y est une fonction de la sursaturation et de l'énergie de lisière :

$$Y = \frac{f \cdot \gamma_e \cdot l_m}{k \cdot T \cdot \ln(\beta)} \quad (40)$$

Avec f facteur de forme de la spirale (circulaire = 19, polygonale en carré = 4)
 l_m longueur d'une molécule dans la lisière (m)

A faible sursaturation, il n'y a pas d'interférence entre les zones de diffusion autour des gradins (Y grand). La vitesse peut s'écrire :

$$v = \frac{2 \cdot n_s \cdot D_s \cdot v_m}{x_s} \cdot \frac{k \cdot T}{f \cdot \gamma_e \cdot l_m} \cdot \sigma^2 \quad (41)$$

Avec n_s nombre de molécule de soluté adsorbée par unité de surface (m^{-2})
 D_s coefficient de diffusion superficielle ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
 x_s distance moyenne de diffusion des molécules sur la surface (m)

A plus forte sursaturation, des interférences apparaissent entre les zones de diffusion. La vitesse de croissance devient donc :

$$v = \frac{n_s \cdot D_s \cdot V}{x_s^2} \cdot \sigma \quad (42)$$

La figure 1.13 compare les vitesses de croissance pour les mécanismes de germination bidimensionnelle (a) et BCF (b, c) en fonction du rapport de sursaturation.

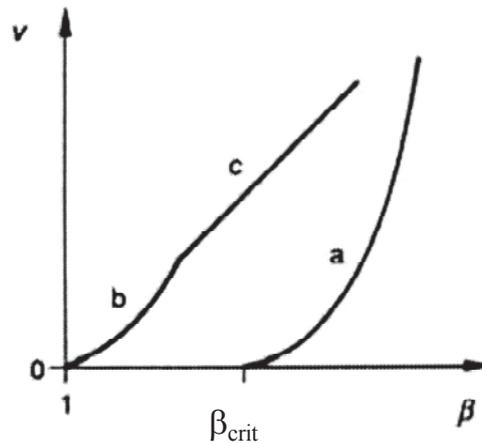


Figure 1.13- Courbes vitesse de croissance - sursaturation pour différents mécanismes de croissance [Puel 2005]

a) germination bidimensionnelle, b) BCF à faible sursaturation, c) BCF à forte sursaturation
Représentation schématique d'une spirale de croissance polygonale

2-3-4- Transfert de matière au cours de la croissance

La pratique industrielle peut se contenter de modèles et d'équations phénoménologiques. La croissance faisant intervenir plusieurs étapes de diffusion, d'adsorption et d'intégration de soluté au sein du liquide et en surface du cristal, il est possible de décrire ces enchainements par un modèle du film (cf. figure 1.14) qui est un modèle largement utilisé en Génie de la Réaction. Le soluté traverse le film par diffusion volumique puis dans la couche d'adsorption par diffusion surfacique à la recherche d'un site d'intégration. A l'intérieur du film un gradient de concentration ($C-C_i$) est défini avec C_i la concentration à l'interface cristal-solution. Dans la couche d'adsorption la concentration est supposée constante et égale à celle à l'interface. Dans le cristal, l'équilibre est atteint, la concentration à la surface correspond à la solubilité C^* .

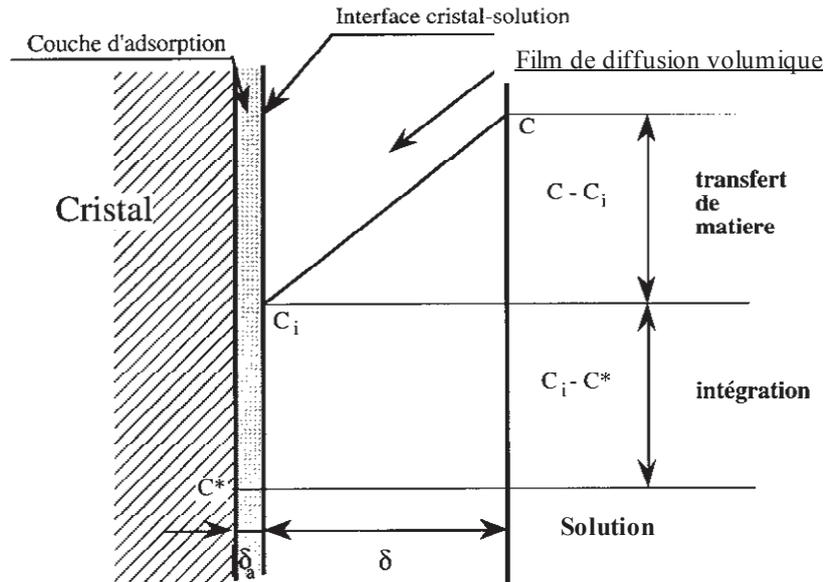


Figure 1.14- Profil de concentration autour d'un cristal dans le modèle du film [Puel 2005]

Avec l'hypothèse d'une couche de diffusion δ de faible épaisseur, la densité de flux de diffusion peut être calculée par intégration de la loi de Fick :

$$\Phi_d = k_d \cdot (C - C_i) \quad (43)$$

Avec $k_d = D_{AB}/\delta$

Φ_d densité de flux de transfert de matière par diffusion ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)

k_d coefficient de transfert de matière ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)

Les corrélations proposées pour k_d utilisent des grandeurs parfaitement mesurables, mais très dépendantes des géométries des cuves agitées pour lesquelles elles ont été obtenues. Ces corrélations s'expriment en fonction des critères adimensionnels usuels.

Le nombre de Sherwood représente le rapport entre le transfert global de masse et celui uniquement dû à la diffusion moléculaire :

$$Sh = \frac{k_d \cdot L}{D_{AB}} \quad (44)$$

Avec L grandeur caractéristique du cristal (m)

D_{AB} diffusivité moléculaire ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)

Dans le cas de particules non sphériques, L correspond au diamètre de la sphère de surface équivalente.

Le nombre de Reynolds des particules caractérise l'écoulement de la solution autour de la particule :

$$\text{Re}_p = 0,139 \cdot \left(\frac{\varepsilon \cdot L^4}{\nu^3} \right)^{4/9} \cdot \left(\frac{N \cdot d_a^2}{\nu} \right)^{0,133} \quad (45)$$

Avec ν viscosité cinématique de la solution ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)

N vitesse de rotation de l'agitateur (s^{-1})

d_a diamètre de l'agitateur (m)

Le nombre de Schmidt définit l'aptitude de la solution à transférer le soluté :

$$\text{Sc} = \frac{\nu}{D_{AB}} \quad (46)$$

L'une des corrélations couramment utilisée est celle de Herndl et Mersmann [Herndl 1981] pour des particules supérieures à $50 \mu\text{m}$:

$$\text{Sh} = 2,0 + 0,6 \cdot \text{Re}_p^{1/2} \cdot \text{Sc}^{1/3} \quad (47)$$

Pour des particules inférieures à $35 \mu\text{m}$ la corrélation d'Armenante et Kirwan [Armenante 1989] est préférée :

$$\text{Sh} = 2,0 + 0,52 \cdot \left(\frac{\varepsilon^{1/3} \cdot L^{4/3}}{\nu} \right)^{0,52} \cdot \text{Sc}^{1/3} \quad (48)$$

Toutefois de nombreuses expressions ont été proposées selon les géométries et les systèmes étudiés, Pangarkar et al. les ont regroupées dans un article de revue [Pangarkar 2002].

La densité de flux d'intégration est donnée par :

$$\Phi_i = k_c \cdot (C_i - C^*)^j \quad (49)$$

Avec Φ_i densité de flux d'intégration ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)

k_c constante cinétique ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^{3j-2} \cdot \text{s}^{-1}$)

j ordre de la cinétique

C_i n'est pas déterminable directement. Un facteur d'efficacité η est introduit. Il représente le rapport entre le flux réel et le flux maximal sans limitation diffusionnelle, c'est-à-dire si $C_i=C$.

$$\eta = \frac{\Phi}{k_c \cdot (C - C^*)^j} \quad (50)$$

η est compris entre 0 et 1, lorsqu'il tend vers 1 la croissance est limitée par l'intégration du soluté dans le réseau cristallin, lorsqu'il tend vers 0 la limitation est due à la diffusion volumique.

En régime permanent, il y a égalité des flux :

$$\Phi_d = \Phi_i = \Phi \quad (51)$$

La combinaison des équations 40, 46, 47 et 48 permet de déterminer η en résolvant l'expression :

$$\left[\frac{k_c}{k_d} \cdot (C - C^*)^{j-1} \right] \cdot \eta + \eta^{1/j} - 1 = 0 \quad (52)$$

Pour $j=1$ et $j=2$ une solution analytique est obtenue, soit respectivement :

$$\text{Si } j=1 \quad \eta = \frac{k_d}{k_d + k_c} \quad (53)$$

$$\text{Si } j=2 \quad \eta = \left(\frac{\sqrt{\Delta} - 1}{2 \cdot \frac{k_c}{k_d} \cdot (C - C^*)} \right)^2 \quad (54)$$

$$\text{Avec } \Delta = 1 + 4 \cdot \frac{k_c}{k_d} \cdot (C - C^*)$$

Si j diffère des valeurs 1 ou 2, il faut résoudre numériquement l'équation (52).

La vitesse globale de croissance du cristal dans son ensemble, notée G , est définie comme l'accroissement d'une taille globale L au cours du temps : $G=dL/dt$. On introduit des facteurs de forme (f_s et f_v) tenant compte de l'asymétrie des cristaux. f_s est défini par rapport à l'aire S de la particule par : $S=f_s.L^2$. De même le volume de la particule détermine f_v : $V=f_v.L^3$. L'expression de G est alors :

$$G = \frac{f_s}{3 \cdot \rho_s \cdot f_v} \cdot \eta \cdot k_c \cdot (C - C^*)^j \quad (55)$$

Pour la modélisation, une approche monodimensionnelle est le plus souvent employée, la largeur et l'épaisseur, dans le cas de cristaux non sphériques, sont posées comme proportionnelle à la longueur et donc ayant une vitesse de croissance analogue à celle-ci. Dans le cas de cristaux sphéroïdaux un diamètre équivalent est défini. Certains travaux ont néanmoins été menés sur des distributions bidimensionnelles [Briesen 2006; Oullion 2005; Puel 2003 a&b].

2-4- Evolution de la suspension

2-4-1- Transitions de phase et polymorphisme

Le polymorphisme est l'aptitude de certaines espèces chimiques (molécules, ions ou atomes) à cristalliser selon différentes formes cristallines à partir d'une même structure primaire (arrangement atomique). Ces différentes formes possèdent des propriétés physico-chimiques différentes à l'état solide mais de retour à l'état dissout, fondu ou gazeux se comportent de façon identique [Bauer 2004].

Par exemple, le carbone, présent sur Terre sous deux formes naturelles : le graphite et le diamant, ne présente pas du tout les mêmes caractéristiques de dureté, de conductions électrique et thermique,...

Le terme polymorphisme regroupe plusieurs phénomènes ayant pour corollaire la possibilité de certains composés organiques ou minéraux à former des réseaux cristallins différents.

Il fait appel aux mêmes processus de nucléation, croissance et dissolution que les autres cristaux, les effets des impuretés et des additifs sont rigoureusement les mêmes. À noter que l'on peut stabiliser des variétés polymorphiques instables pendant un temps indéfini si l'on trouve des additifs très puissants, s'adsorbant fortement sur les cristaux dont ils bloquent la dissolution. Dans le même temps, ils inhibent souvent aussi la nucléation des phases plus stables [Veesler 2003].

2-4-2- Agglomération

L'agglomération est un phénomène important de la cristallisation car elle affecte la distribution de taille des particules. Parfois voulue pour améliorer les qualités physiques du produit comme la filtrabilité ou la coulabilité, elle peut être un inconvénient dans le cas de particules nano- ou micrométriques (nécessaires par exemple pour la maîtrise de la biodisponibilité d'un principe actif ou de la qualité du mélange avec des excipients dans les formulations). Elle peut aussi poser un problème au niveau de la pureté finale du produit par l'inclusion de solvant et/ou d'impuretés.

Lors de l'agglomération les cristaux se rapprochent et se lient par des ponts cristallins, des liaisons fortes par rapport aux liaisons de Van der Waals ou hydrogène qui sont responsables de l'agrégation et de la floculation des particules. Le processus d'agglomération peut être représenté par une succession de trois étapes [Mersmann 2001] (cf. figure 1.15) :

- Collision entre les particules
- Association
- Consolidation de la liaison

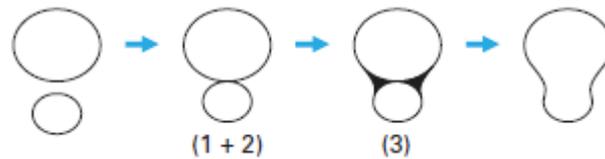


Figure 1.15- Mécanisme d'agglomération de deux particules :
 $(1+2)$ = collision + association, (3) = consolidation

2-4-3- Brisure

La brisure est un phénomène mécanique entraînant la fragmentation de la particule en quelques morceaux de taille relativement importante, ce en quoi elle diffère de l'attrition responsable de la nucléation secondaire de contact. Ce mécanisme, indépendant de la sursaturation, s'applique plus particulièrement aux agglomérats. Les causes de la brisure sont les chocs entre les cristaux et les éléments mécaniques du réacteur (agitateurs, contrepales, parois) ou le cisaillement qui rompt des liaisons fragiles. L'hydrodynamique joue donc un rôle important, et le choix du type d'agitateur peut être crucial.

2-5- Spécificité de la cristallisation en émulsion

La cristallisation d'une émulsion est un processus commun ayant lieu dans la fabrication des émulsions de cires et de nombreuses émulsions de matières grasses pour les applications alimentaires. Le confinement des gouttelettes permet également un contrôle du processus de cristallisation et des propriétés du matériau cristallin. Deux situations peuvent se présenter. Le premier cas est la dispersion d'une phase fondue en solution et la cristallisation revient à solidifier la phase dispersée. Le second cas est la dispersion d'une solution contenant un soluté et la cristallisation permet d'obtenir des cristaux dans un milieu confiné.

2-5-1- Etudes réalisées

La cristallisation des cristaux inorganiques ainsi que les cristaux moléculaires à partir de leur émulsion à haute température est bien connue comme un moyen d'étudier la nucléation homogène [Turnbull 1950a]. En bref, la dispersion d'une phase sursaturée en gouttes discrètes émulsionnées permet aux homo-nuclei d'être isolés dans certaines gouttes et permet aussi de laisser produire une nucléation homogène dans les autres gouttelettes [Davey 1997; Turnbull 1950b].

Davey et coll. [1996] ont réalisé des essais de cristallisation isotherme ensemencée dans le cas d'une phase fondue de métachlorobenzène dispersée dans de l'eau à l'aide d'un émulsifiant dans le but de purifier le métachlorobenzène de son isomère le parachlorobenzène. La nucléation observée semble résulter des chocs entre les cristaux de semence dispersés dans la phase continue et les gouttelettes. Les nuclei obtenus sont dispersés hors des gouttelettes dans la phase continue grâce à l'émulsifiant. La croissance du solide a lieu en phase aqueuse continue, les gouttelettes servant de réservoir de métachlorobenzène. L'émulsifiant employé sert donc à stabiliser l'émulsion mais aussi à empêcher le contact des cristaux avec la phase fondue. Les essais de cristallisation par refroidissement [Davey 1997] réalisés avec plusieurs classes d'émulsifiants démontrent qu'il est possible de modifier fortement les mécanismes de nucléation et de croissance. L'influence de la partie lipophile de l'émulsifiant sur la température de nucléation est suspectée. Selon la nature physico-chimique de l'émulsifiant, le cristal se développe soit dans la phase continue après une nucléation à la surface de la goutte, soit de la périphérie vers le centre de la goutte. Notons enfin qu'il est aussi possible par ce procédé de passer le point eutectique entre les deux isomères [Davey 1995].

Le processus de cristallisation sphérique apporte également la possibilité de générer des particules en dispersion dans un milieu liquide. Il est basé sur un mécanisme de quasi-émulsion et a été développé afin d'améliorer les propriétés des particules [Espitalier 1997; Ré 1999; Sicre 2008]. Une solution organique chaude sous-saturée d'un ingrédient ou d'un principe actif pharmaceutique est ajoutée à une solution d'eau froide contenant un émulsifiant [Espitalier 1997; Ré 1999]. La diffusion du solvant (miscible à l'eau en toute proportion) de la phase dispersée à la phase aqueuse ainsi que la différence de température permet de créer un gradient de sursaturation. Des particules primaires de la même taille que les gouttelettes de liquide ont été formées, mais elles peuvent s'agglomérer sous forme de particules secondaires [Sicre 2008].

La cristallisation dans une phase liquide dispersée a également été signalée dans le cas de la cristallisation d'un principe actif pharmaceutique [Lafferrere 2004a]. La séparation des phases liquide-liquide peut apparaître dans une solution sursaturée. Cette démixtion liquide-liquide est susceptible d'entraver les mécanismes de nucléation primaire et secondaire. La présence de la nucléation primaire dans les gouttelettes de niveau de sursaturation élevée a été visualisée [Veesler 2006].

La cristallisation des matières grasses et des systèmes lipidiques dans une émulsion H/E est fréquemment rencontrée dans le domaine alimentaire. La multiplicité et la complexité des mécanismes sous-jacents ont été rapportées [Coupland 2002; Himawan 2006; Povey 2001]. Lorsque l'huile est finement divisée en gouttelettes d'émulsion, les gouttelettes d'huile peuvent être exemptes d'impureté et donc cristalliser à un niveau élevé de surfusion par un

mécanisme de nucléation homogène [Skoda 1963]. Le temps d'induction dépend du volume des gouttelettes dans un tel cas. La conclusion précédente n'est guère valable quand un émulsifiant est présent dans le milieu, car il peut interférer avec la nucléation et la croissance des cristaux.

Un premier mécanisme d'interférence à l'interface huile-eau provient de la cristallisation des émulsifiants au cours du refroidissement en raison de leur point de fusion élevé. La solidification des chaînes lipophiles de la couche absorbée d'émulsifiant constitue un modèle de la nucléation des phases huileuses cristallisées [Hamada 2002; Katsugari 2001].

Un second mécanisme est dû à la nucléation accélérée par les molécules présentes d'émulsifiant soit dans le volume de la phase huileuse ou à l'interface huile-eau [Sakamoto 2004]. En outre, les émulsifiants peuvent agir en modifiant le faciès au cours de la croissance des cristaux dans la phase huileuse [Garti 2001]. Enfin, des gouttelettes solides peuvent induire la nucléation dans les gouttelettes de liquide, probablement par un mécanisme de collision (nucléation inter-gouttelettes par exemple) [Hindle 2000; Mc_Clements 1997].

Dans une cuve industrielle, la distribution de taille des gouttelettes est polydisperse. Kashchiev et al. [1998] ont démontré que la largeur de la distribution a eu un effet significatif sur l'induction du temps de nucléation. Lorsque la distribution est suffisamment large, les gouttelettes ayant les tailles les plus élevées cristallisent beaucoup plus rapidement que les plus petites en raison de la dépendance du taux de nucléation vis-à-vis de la taille des gouttelettes.

2-5-2- Cas de la cristallisation d'une phase fondue dispersée dans un liquide

La phase fondue huileuse est dispersée dans une phase aqueuse pour former une émulsion H/E. Après que l'émulsion soit stabilisée sous agitation, celle-ci est ensuite refroidie à température ambiante, permettant la cristallisation de l'huile à partir de son état fondu.

Force motrice de cristallisation :

La force motrice de cristallisation est appelée sursaturation lorsque l'opération est menée en solution. Dans le cas du milieu fondu, on peut parler de surfusion. Cette surfusion se définit comme l'écart entre la température de fusion et la température moyenne de cristallisation. Elle correspond donc à un sous-refroidissement :

$$\Delta T = T_f - T \quad (56)$$

Avec : ΔT degré de sous-refroidissement (°C)

T_f température de fusion (°C)
 T température du milieu fondu (°C)

Compte tenu de la composition du milieu, il n'est pas possible d'exprimer la force motrice de cristallisation au moyen de concentration. Dans ce cas la force motrice $\Delta\mu$ s'exprime en fonction de l'écart entre la température du liquide et la température d'équilibre des phases solide et liquide. De nombreux auteurs (Walton 1969 ; Kashchiev 2000) fournissent une expression simplifiée qui considère que l'enthalpie de fusion est peu dépendante de la température lorsque la plage explorée de sous-refroidissement n'est pas trop importante :

$$\Delta\mu = \mu - \mu^* = \Delta H_f \left(\frac{T_f - T}{T_f} \right) \quad (57)$$

Avec : ΔH_f enthalpie de fusion (J.mol⁻¹)

Par analogie à la sursaturation relative, la surfusion relative correspond à $\frac{T_f - T}{T_f}$

Rayon critique du germe :

Les mécanismes de nucléations homogène ou hétérogène mis en jeu sont de même nature en milieu fondu qu'en solution.

Le rayon critique du germe supposé sphérique se calcule de manière identique. Il faut simplement inclure dans l'expression (18) la forme motrice en milieu fondu (57)

$$r^{crit} = \frac{2 \cdot v_m \cdot \gamma_{g,mf}}{\Delta\mu} = \frac{2 \cdot v_m \cdot \gamma_{g,mf}}{\Delta H_f \left(\frac{T_f - T}{T_f} \right)} \quad (58)$$

Avec $\gamma_{g,l}$ tension interfaciale germe/milieu fondu (J.m⁻²)

Energie d'activation critique de nucléation primaire :

De même, l'expression de l'énergie d'activation critique associée à la formation du germe sphérique devient :

$$\Delta G_{hom}^{crit} = \frac{1}{3} (4 \cdot \pi \cdot (r^{crit})^2 \cdot \gamma_{g,mf}) = \frac{16 \cdot \pi}{3} \cdot \frac{v_m^2 \cdot \gamma_{g,mf}^3}{\Delta H_f^2 \left(\frac{T_f - T}{T_f} \right)^2} \quad (59)$$

Dans le cas où la nature du mécanisme de nucléation primaire est hétérogène, l'expression (25) est conservée.

Le facteur adimensionnel f_{het} est toujours compris entre 0 et 1 et représente l'affinité entre le germe et le substrat, qui peut être une surface solide étrangère dans la goutte mais aussi l'interface H/E de la goutte.

Fréquence de nucléation primaire :

L'équation usuelle qui relie la fréquence de nucléation primaire r_{N1} à l'énergie d'activation critique peut s'écrire simplement par :

$$r_{N1,hom} = K_{hom} \exp\left[\frac{-\Delta G_{hom}^{crit}}{kT}\right] = K_{hom} \exp\left[\frac{16 \cdot \pi}{3} \cdot \frac{v_m^2 \cdot \gamma_{g,mf}^3 \cdot T_f^2}{k \cdot T \cdot \Delta H_f^2 (T_f - T)^2}\right] \quad (60)$$

$$r_{N1,het} = K_{het} \exp\left[\frac{-\Delta G_{het}^{crit}}{kT}\right] = K_{het} \exp\left[f_{het} \cdot \frac{16 \cdot \pi}{3} \cdot \frac{v_m^2 \cdot \gamma_{g,mf}^3 \cdot T_f^2}{k \cdot T \cdot \Delta H_f^2 (T_f - T)^2}\right] \quad (61)$$

Avec K_{hom} , K_{het} : facteurs pré-exponentiels ([nb]/(m³.s))

Détermination de la fréquence de nucléation primaire :

Historiquement, le suivi temporel de la fraction solidifiée des gouttes a été utilisé pour déterminer la fréquence de nucléation primaire de milieu atomique fondu [Turnbull 1950a&b ; Walton 1969].

Les hypothèses employées sont les suivantes :

- L'événement de nucléation dans chaque goutte est indépendant des événements de nucléation dans les autres gouttes, ce qui signifie que la concentration des gouttes dans le milieu de dispersion doit être suffisamment faible pour éviter tout transfert de solide d'une goutte à l'autre.
- Compte tenu de valeurs importantes de nucléation primaire homogène ou hétérogène et du faible volume des gouttes (volume d'au plus de quelques dizaines de micromètres), un seul événement de nucléation est retenu par goutte. Il s'agit d'un mécanisme mononucléaire.
- La nucléation est localisée dans le volume de la goutte.

De plus on peut ajouter que la goutte étant constituée d'un milieu pur et étant de petit volume, la vitesse de croissance est rapide et la goutte apparaît soit liquide, soit solidifiée. Ainsi la durée de cristallisation est inférieure à la durée entre deux observations du milieu.

Cas n°1 : population monodispersée de gouttes (d'après Walton 1969)

Le premier cas considéré est celui d'une distribution monodispersée de gouttes. Soit $N_G(t)$, $N_P(t)$ et $N_T(t)$ le nombre de gouttes, de particules et total (gouttes + particules) à l'instant t , respectivement.

Avec les hypothèses que le volume de la particule solidifiée équivaut à celle de la goutte initiale et qu'il n'y a pas coalescence et d'agglomération entre gouttes, particules et gouttes/particules, N_T est considéré constant quel que soit le temps et il équivaut au nombre initial de gouttes dispersées N_0 . La relation suivante peut donc être écrite :

$$N_T(t) = N_0 = N_G(t) + N_P(t) \quad (62)$$

Il est alors possible de lier le volume de la goutte $v_G(t)$ au volume total de goutte $V_G(t)$ par :

$$V_G(t) = v_G(t) N_G(t) \quad (63)$$

Les variations du nombre total de gouttes et de particules sont donc liés par :

$$dN_G(t) = - dN_P(t) \quad (64)$$

L'accroissement du nombre total de particules peut être facilement relié à la fréquence volumique de nucléation primaire à l'instant t par :

$$J_{1,V}(t) V_G(t) dt = dN_P(t) \quad (65)$$

Avec : $J_{1,V}$ fréquence volumique de nucléation primaire ($[nb]/(m^3 \cdot s)$)

En intégrant les expressions (63) et (64) dans (65) nous obtenons :

$$J_{1,V}(t) v_G(t) N_G(t) dt = - dN_G(t) \quad (66)$$

Si l'essai de cristallisation est mené à degré de surfusion constant, la valeur de $J_{1,V}$ est constante. L'intégration de l'expression (66) amène à la relation suivante :

$$\frac{N_G(t)}{N_0} = \exp[- J_{1,V} \cdot v_G \cdot t] \quad (67)$$

Cette relation est aussi connue sous la forme :

$$\frac{N_P(t)}{N_0} = 1 - \frac{N_G(t)}{N_0} = 1 - \exp[- J_{1,V} \cdot v_G \cdot t] \quad (68)$$

Connaissant le volume unitaire des gouttes v_G , le tracé du logarithme népérien de $N_G(t)/N_0$ permet d'extraire la valeur de la fréquence volumique de nucléation primaire $J_{1,V}$ pour le degré de surfusion appliqué lors de l'expérience. $J_{1,V}$ équivaut à $r_{N1, \text{hom}}$ ou à $r_{N1, \text{het}}$ selon la nature homogène ou hétérogène du mécanisme (cf. expressions (60) et (61)).

Il est possible de reprendre cette démonstration avec l'hypothèse que la nucléation primaire est plutôt localisée à l'interface liquide H/E. C'est alors une nucléation primaire de surface, à ne pas confondre avec une nucléation secondaire surfacique qui se développe en solution. Par analogie avec la nucléation primaire volumique, nous reprenons l'équation (63) par :

$$S_G(t) = s_G(t) N_G(t) \quad (69)$$

Avec s_G surface de la goutte (m^2)
 S_G surface totale des gouttes (m^2)

L'expression (65) devient :

$$J_{1,S}(t) S_G(t) dt = -dN_G(t) \quad (70)$$

Avec $J_{1,S}$ fréquence surfacique de nucléation primaire ($[nb]/(m^2 \cdot s)$)

L'intégration de (70) conduit à :

$$\frac{N_G(t)}{N_0} = \exp[-J_{1,S} \cdot s_G \cdot t] \quad (71)$$

Connaissant la surface unitaire des gouttes s_G , le tracé du logarithme népérien de $N_G(t)/N_0$ permet d'extraire la valeur de $J_{1,S}$ pour le degré de surfusion appliqué lors de l'expérience. Ce mécanisme ne peut être qu'hétérogène par nature en raison de la présence de l'interface H/E. $J_{1,S}$ équivaut ainsi à $r_{N1,het}$ (cf. expression (61)).

Cas n°2 : population polydispersée (d'après Kashchiev 1998)

Kashchiev et coll. (1998) ont proposé une méthode de traitement des données de cristallisation lorsque l'émulsion présente une distribution en taille de gouttes qui ne soit pas monodispersée. En effet, les années 1990 ont vu l'émergence de capteur ultrasonique qui permet de quantifier la fraction de particules au sein d'une émulsion polydispersée en cours de cristallisation.

Soit $Z(d_G)$ la fonction de densité de la population initiale des gouttes ($[nb]/m$). Le nombre de gouttes de taille d_G avant cristallisation est donnée par :

$$N_G(d_G, t = 0) = \int_{d_G}^{d_G + dd_G} Z(d_G) dd_G \quad (72)$$

En appliquant la relation (67) à l'expression (72), nous pouvons écrire que le nombre de gouttes de diamètre d_G non cristallisées à l'instant t est :

$$N_G(d_G, t) = \int_{d_G}^{d_G + dd_G} Z(d_G) \cdot \exp[-j_1(d_G) \cdot t] \cdot dd_G \quad (73)$$

Avec $j_1(d_G)$ fréquence de nucléation primaire dans la goutte de diamètre d_G ([nb]/s)

Notons que cette expression sous entend que c'est toujours un mécanisme de nucléation mononucléaire qui débute la cristallisation de la goutte. Il est alors possible d'exprimer la totalité de la fraction solidifiée de la phase dispersée à partir du nombre de gouttes résiduelles à l'instant t :

$$\frac{N_p(t)}{N_0} = 1 - \frac{N_G(t)}{N_0} = 1 - \frac{\int_0^\infty Z(d_G) \cdot \exp[-j_1(d_G) \cdot t] \cdot dr}{\int_0^\infty Z(d_G) \cdot dr} \quad (74)$$

Les auteurs choisissent de représenter la fonction de densité de population $Z(r_G)$ au moyen de l'expression mathématique suivante :

$$Z(d_G) = Z(d_{G,\max}) \cdot \left(\frac{d_G}{d_{G,\max}} \right)^a \cdot \exp \left\{ - \left(\frac{a}{b} \right) \left[\left(\frac{d_G}{d_{G,\max}} \right)^b - 1 \right] \right\} \quad (75)$$

Avec a, b paramètres numériques >0 (-)

$d_{G,\max}$ diamètre pour lequel la valeur de $Z(d_G)$ est maximale

Selon les valeurs des paramètres a et b , il est possible de représenter une distribution de type normale, log-normale, etc.

L'intérêt de prendre une telle forme mathématique de la fonction de densité de population $Z(d_G)$ est qu'il est possible d'avoir des expressions analytiques simples de la fraction de gouttes solidifiées. Le tableau 1.3 fournit les expressions selon la nature volumique ou surfacique de la nucléation primaire.

Nature de la nucléation primaire	Valeur du paramètre « b »	Valeur du paramètre « a »	Expression analytique
Volumique	3	2	$\frac{N_p(t)}{N_0} = 1 - [1 + 3 \cdot j_{1,V}(d_{G,\max}) \cdot t / 2]^{-1}$ (76)
Volumique	3	Arbitraire >0	$\frac{N_p(t)}{N_0} = 1 - [1 + 3 \cdot j_{1,V}(d_{G,\max}) \cdot t / a]^{-(a+1)/3}$ (77)
Surfacique	2	Arbitraire >0	$\frac{N_p(t)}{N_0} = 1 - [1 + 2 \cdot j_{1,S}(d_{G,\max}) \cdot t / a]^{-(a+1)/2}$ (78)

Tableau 1.3 : Expression analytique de l'évolution temporelle de la fraction cristallisée de phase dispersée présentant une granulométrie polydisperse (d'après Kashchiev et al. 1998)

$j_{1,V}$ et $j_{1,S}$ représentent respectivement les fréquences volumique et surfacique de nucléation primaire pour une goutte de rayon $d_{G,\max}$ et sont fonction du volume et de la surface de la goutte. L'obtention de $J_{1,V}$ et de $J_{1,S}$ s'effectue simplement au moyen des relations suivantes :

$$j_{1,V} = (\pi / 6) \cdot d_{G,\max}^3 \cdot J_{1,V} \quad (79)$$

$$j_{1,S} = 4\pi \cdot d_{G,\max}^2 \cdot J_{1,S} \quad (80)$$

Kashchiev et al. (1991) ont proposé un test numérique à réaliser a posteriori pour déterminer si la valeur de nucléation primaire obtenue est cohérente avec l'hypothèse d'un mécanisme de nucléation mononucléaire et d'une croissance rapide dans la goutte :

- Dans le cas d'une nucléation volumique : $(\pi / 6) \cdot d_{G,\max}^3 \cdot (J_{1,V} / G)^{3/4} < 1$ (81)

- Dans le cas d'une nucléation surfacique : $\pi \cdot d_{G,\max}^2 \cdot (J_{1,S} / G)^{2/3} < 1$ (82)

par analogie au cas précédent

Pratiquement, à partir d'une mesure de la distribution initiale de taille des gouttes stabilisées, une identification numérique est menée pour identifier les paramètres numériques « a » et « b » de l'expression (75). Puis par ajustements successifs, il est possible de déterminer $j_{1,V}(d_{G,\max})$ ou $j_{1,S}(d_{G,\max})$ en confrontant les évolutions mesurée et calculées de la fraction solidifiée de la phase dispersée au moyen des expressions (76) à (78). $J_{1,V}$ ou $J_{1,S}$ sont enfin obtenues à l'aide des expressions (79) ou (80).

Kashchiev et al. (1998) applique la méthode à une émulsion d'huile de palme dans l'eau. Lorsque les paramètres numériques « a » et « b » valent respectivement « 2 » et « 3 » correspondant aux hypothèses de nucléation primaire respectivement surfacique et volumique,

les valeurs calculées de la fraction de phase cristallisée au moyen des expressions (76) et (78) sont très proches l'une de l'autre. La comparaison avec la courbe expérimentale ne permet pas de les séparer. En pratique cette méthode ne semble pas discriminante pour choisir la nature volumique ou surfacique du mécanisme de nucléation primaire.

2-5-3- Conclusion

La fabrication de certains ingrédients cosmétiques passe aussi par le processus de la cristallisation en émulsion afin de contrôler les caractéristiques des particules solides [Crombie 1997]. Industriellement cette cristallisation en émulsion est réalisée dans un réacteur agité thermostaté. En raison du manque d'informations sur l'occurrence et l'intensité des mécanismes de nucléation et de croissance dans les gouttes, la maîtrise industrielle de cette opération est caractérisée par un niveau élevé de savoir-faire [Crombie 1997]. L'émergence de sondes *in situ* permet de mesurer l'avancement de la réaction chimique, d'observer les mécanismes de génération du solide. Une technique de visualisation et de mesure de taille a été adaptée et appliquée à la cristallisation en émulsion. Il est désormais possible de faire une revue des principales techniques de suivi afin de situer la technique employée vis-à-vis des techniques décrites dans la littérature.

3- Principales techniques de suivi et de mesure des tailles

3-1- Introduction et exigences

La distribution de la taille de gouttes ou de particules au sein d'une émulsion ou d'une suspension est une caractéristique très importante de milieux hétérogènes.

Pour des processus tels que la cristallisation d'une émulsion ou la polymérisation en suspension, il est essentiel que la taille des gouttes soit maîtrisée par l'agitation pendant une période de temps avant que la cristallisation ou la polymérisation ne commence [Chatzi 1991a].

3-2- Classification des méthodes granulométriques

Depuis longtemps, les chercheurs se sont intéressés à la détermination la plus précise possible de la taille des gouttes ou des particules. Ils ont voulu déterminer l'évolution au cours du temps de cette taille tout au long du procédé industriel.

Un grand nombre de publications traitant des mesures expérimentales de la taille des gouttelettes ont été rapportés dans la littérature. Toutefois, la plupart des études rapportées se réfèrent à la taille moyenne de gouttes à l'état d'équilibre. Celles-ci proposent des corrélations de calcul de la taille moyenne selon la géométrie du réacteur, les propriétés du système de dispersion et les caractéristiques physico-chimiques des phases mises en contact.

Les techniques de mesure peuvent être classées selon leur localisation vis-à-vis du procédé [Yu 2004 ; Henry 2006] :

- hors-ligne (*ex situ*) : laboratoire d'analyse extérieur au site de production (off-line) ou sur le site mais nécessitant la prise d'un échantillon (at-line)

- en-ligne (on-line) : mesure en temps réel sur une boucle de recirculation

- *in situ* (in-line) : mesure en temps réel directement dans le réacteur avec perturbation possible de l'hydrodynamique (par exemple insertion d'une sonde)

- non invasive : mesure in-situ sans contact entre le capteur et le milieu réactionnel

Retirer un échantillon est généralement considéré comme acceptable si le système a été convenablement stabilisé et que la distribution de taille des gouttelettes n'est pas affectée par la méthode d'échantillonnage elle-même (pas de rupture ou coalescence des gouttelettes ni ségrégation).

L'autre considération principale lors de la sélection d'une technique de mesure est de savoir si le système est dilué ou très concentré. Un grand nombre d'études sur les distributions de taille de gouttes ont mis l'accent sur les dispersions extrêmement diluées, où il est supposé que la coalescence peut être éliminée. Une forte concentration est définie selon Brown et al. [Brown 2004] comme étant la concentration qui dépasse 1%. Il faut veiller à ce qu'un nombre suffisamment grand de gouttelettes soit échantillonnées pour fournir un résultat significatif. Cela signifie qu'au moins 500 gouttes pour une distribution unimodale ou pour chaque pic d'une distribution multimodale.

La mesure en ligne de la distribution de taille des particules (DTP) a toujours été un problème lors de la conception, l'analyse et le contrôle des réacteurs de cristallisation et de polymérisation en émulsion.

La plupart des techniques disponibles sont lourdes à mettre en place et nécessitent de longs délais, liés principalement à la préparation des échantillons / dilution et / ou aux mesures en temps réel. Le suivi en ligne de la DTP est récemment devenu une possibilité réelle à travers le développement des techniques basées sur la diffusion dynamique de la lumière employant des fibres optiques (dynamic light scattering ou DLS), la spectroscopie proche infra-rouge (PIR), la turbidimétrie et la spectroscopie ultrasonore. Une revue de l'application de ces techniques aux particules submicroniques est présentée par Gruy [2008]

3-3- Méthodes *ex situ*

3-3-1- La turbidimétrie

La turbidité τ est définie comme l'atténuation de la lumière diffusée par une suspension de particules selon ([Veesler 2005]) :

$$\tau = \frac{1}{L} \ln \left(\frac{I_0}{I} \right) \quad (83)$$

Avec L longueur du trajet optique (m)

I_0, I intensités lumineuses incidente et émergente, dans la direction du faisceau.

Un grand nombre de méthodes sont disponibles pour l'application de la mesure de turbidité à la détermination de tailles de particules, et la technique a été largement utilisée ces cinquante dernières années. Pour une suspension de particules sphériques, non absorbantes, isotropes, et en l'absence de diffusion multiple, la turbidité est donnée par l'expression générale :

$$\tau = N \int_0^\infty \pi \frac{D^2}{4} K(\alpha, m) \varphi(D) dD \quad (84)$$

Avec $\alpha = \frac{\pi D}{\lambda_m}$ et $m = \frac{n_p}{n_m}$ (85)

Avec $\psi(D)$ fonction de densité de population des particules

K coefficient de diffusion dont la valeur est liée aux paramètres α (taille relative des particules par rapport à la longueur d'onde) et m (indice de réfraction relatif) définis par l'équation (85).

Le coefficient de diffusion K peut être calculé de façon rigoureuse à partir de la théorie de Mie, il présente des oscillations en fonction de α et m . En pratique, la turbidimétrie n'est pas appropriée dans les deux cas suivants : 1. avec des suspensions submicroniques,

caractérisées par $m < 1,15$ et 2. Indépendamment de m , lorsque $\alpha < 1$ ou $\alpha > 100$. Enfin, l'équation (84) n'est applicable qu'en l'absence de diffusions multiples: le nombre de particules doit rester suffisamment faible pour que la probabilité de diffusion entre deux particules soit négligeable. Avec les procédés de cristallisation, cette condition est draconienne puisqu'elle n'autorise pas de travailler avec des fractions volumiques telles que $\tau L > 0,3$ (très faibles taux de solide)

[Miller 1994], [Rawlings 1993] et [Matthews 1998] considèrent que la simple mesure de transmittance est plus fiable que la diffraction laser pour fournir une évaluation en ligne du second moment de la DTC à l'aide de la loi de Beer-Lambert.

Sur la base de l'interprétation des spectres de la turbidité, cette technique a été développée pour mesurer la taille moyenne des particules, ainsi que la DTP, en utilisant des instruments qui peuvent être facilement mis en œuvre dans un laboratoire ou en industrie. La mesure de la taille des particules par turbidimétrie en ligne a été largement rapportée dans la littérature [Elicabe 1989; Gossen 1986&1988; Kiparissides 1978&1980; Kourti 1989; Pollock 1984; Zollars 1980&1981].

Hamielec et Wright [Hamielec 1973] ont probablement été les premiers à suggérer l'utilisation de la turbidimétrie pour caractériser la DTP en ligne du latex. Une tentative d'échantillonnage en ligne pour les mesures de la turbidité a été rapportée par Ray [Ray 1976]. Kiparissides et al. [Kiparissides 1978&1980] a mis au point une configuration de cellule de flux pour le suivi en ligne de la croissance des particules de latex au cours de la polymérisation en émulsion en continu.

Zollars [Zollars 1980&1981] a utilisé deux spectrophotomètres simultanément à différentes longueurs d'onde afin de suivre l'absorbance au cours d'une polymérisation en émulsion. Un dispositif expérimental a donné l'opportunité pour combiner la mesure de la fraction volumique des particules on-line et la turbidité a été décrite par Pollock [Pollock 1984].

Une dilution automatique et un système de mesure par échantillonnage discret a été développé par Gossen [Gossen 1988] qui a réussi de combiner avec succès une mesure de turbidité et une mesure de la densité pour le suivi en ligne de la taille des particules dans les réacteurs. Une étude similaire a été faite par Kourti [Kourti 1989].

Brandolin et Garcia-Rubio [Brandolin 1991] ont élaboré un système d'auto-dilution en combinaison avec les mesures de turbidité qui offre la possibilité de reconstruire la DTP. La reconstruction de la DTP à la sortie du système de dilution et le réacteur a été un succès,

même dans les cas où les deux distributions sont complexes et très différentes. D'après les résultats présentés par Brandolin et Garcia-Rubio, il était évident que le DTP à la sortie du système de dilution ne représente pas nécessairement la DTP existants dans le réacteur, en même temps. Plus le temps de séjour dans le système de dilution est élevé, plus la différence entre les deux distributions sera importante.

3-3-2- La spectroscopie proche infra-rouge (PIR)

La spectroscopie PIR couvre la gamme des longueurs d'onde de 800 à 2500 nm. Il est particulièrement intéressant pour les applications en ligne, puisque la lumière proche infrarouge peut être facilement transmise par des moyens peu coûteux des fibres optiques de haute qualité de communication, et les analyses peuvent être réalisées grâce à des techniques de réflexion sur des échantillons concentrés.

L'inconvénient majeur lorsque l'on travaille dans la zone spectrale PIR est que, dans toute cette zone, les bandes d'absorption sont larges, se chevauchent, et sont non spécifiques. Ce problème est aggravé par la nature non linéaire en liaison avec la diffusion de la lumière. Par conséquent, les techniques standards d'analyse ne peuvent pas être utilisées pour estimer les concentrations ou la taille des particules.

Le traitement de spectres PIR permet l'évaluation de paramètres de la cristallisation tels que les fluctuations de la qualité des matières premières [Day 2001; Kamat 1989], le pourcentage d'amorphes des produits [Markovich 1997; Buckton 1998], ou l'apparition de polymorphes [Salari 1998; Skrdla 2001]. Cependant, de telles mesures sont effectuées à partir de prélèvements hors-ligne, en général sur une phase solide isolée et il n'existe quasiment pas d'applications en-ligne rapportées.

Dans le cas de la cristallisation par refroidissement du sucre, Vaccari et al. [Vaccari 2002] ont montré qu'il devrait être possible de suivre, par spectroscopie PIR, et à l'aide de sondes *in situ*, le taux de solide et la sursaturation. La nature de la sonde n'est pas précisée, il s'agit probablement d'une sonde à réflexion diffuse ou transfectance. L'étalonnage des mesures est fait par l'utilisation de techniques chimiométriques (PCR et PLS) à partir de spectres acquis à différentes concentrations en solide, en soluté, et à température variable.

Dans le cas de la cristallisation par refroidissement et de la filtration du SaC, un actif pharmaceutique de Sanofi Aventis, Fevotte [Fevotte 2004] a montré qu'il est possible de caractériser quantitativement la forme solide du SaC, qui présente 2 formes polymorphiques et une forme amorphe lors de la cristallisation. Les effets de la température et de la semence sont évalués sur la transition de phase. L'effet de teneur résiduelle d'eau dans le solvant de

lavage sur l'occurrence de la transition polymorphique dans le filtre est clairement mesuré en ligne.

En outre, les méthodes d'étalonnage permettant d'obtenir la relation non-linéaire entre les mesures spectroscopiques PIR et la concentration ou la taille des particules nécessitent un grand nombre de points de d'étalonnage. Par conséquent, des modèles non linéaires doivent être utilisés [Amrhein 1996]. Cet auteur combine une analyse en composantes principales avec une étape de régression non linéaire en utilisant une modélisation adaptée aux données d'observation. De son côté, [Henry 2006] a développé une procédure d'étalonnage fastidieuse basé sur un maillage dense et précis en taille et en taux de solide en suspension afin de suivre l'évolution en taille d'une population de particules d'acide adipique en cours de cristallisation. Cette technique de spectroscopie PIR a permis l'estimation d'une valeur moyenne de taille dans une plage restreinte de conditions d'étalonnage. Dès que le procédé se retrouve en dehors de ces conditions d'étalonnage, le modèle établi est très rapidement inopérant.

3-3-3- La spectroscopie ultrasonore

La spectroscopie basée sur les ondes ultrasonores est un outil pour l'analyse des DTP dans les poudres et les suspensions et aussi pour l'analyse des DTG des émulsions [Alba 1999]. Contrairement aux autres méthodes, cette technique spectroscopique peut être utilisée avec succès avec des fluides opaques, des émulsions, des suspensions et contenant jusqu'à 70% de matières solides. La spectroscopie acoustique consiste à émettre des ondes ultrasonores de différentes fréquences, généralement de 1 à 200 MHz. Une telle large bande de fréquence peut être obtenue en utilisant deux paires d'émetteur/récepteur de haute sensibilité.

L'atténuation mesurée de l'onde sonore en fonction de la fréquence constitue le signal. Afin de tirer la DTG et la concentration de gouttes à partir des données spectrales, il faut avoir la capacité de prévoir avec précision le spectre associé à toute DTG concevable et à la concentration de particules. Ceci nécessite un long travail de précision et de résolution mathématique des informations à partir des données spectrales mesurées.

3-3-4- La diffraction Laser

Lorsqu'un faisceau lumineux éclaire des particules dont la taille est sensiblement supérieure à la longueur d'onde de la lumière, les interactions observées sont de trois types: la réflexion, la réfraction et la diffraction. Ces trois phénomènes provoquent la diffusion de la

lumière hors de la direction de propagation du faisceau incident La diffusion dépend essentiellement de la différence des indices de réfraction entre milieu de dispersion et le matériau constituant les particules. La diffusion de la lumière peut être calculée par la théorie de Mie; le calcul n'est pas aisé mais il est utilisé dans les logiciels des granulomètres commerciaux.

L'étendue et la forme de la distribution de la lumière diffractée dépend du rapport entre la longueur d'onde et la taille de la particule. Pour quantifier cette lumière, on utilise un dispositif qui se compose essentiellement d'un tube laser émettant un faisceau de lumière vers une cellule contenant l'échantillon à analyser, via un dispositif optique approprié. La lumière diffractée est focalisée par une lentille de Fourier, pour produire des anneaux d'intensité, de diamètre et d'épaisseur variables sur le plan du détecteur [Veesler 2005].

Pour de nombreuses applications industrielles, les classes de tailles peuvent être extrêmement dispersées (par exemple, dans un rapport 1 à 1000). En théorie, la diffraction donne accès à de telles distributions, mais il est très difficile en pratique d'atteindre ce niveau de précision. Les analyseurs de particules les plus récents, qui combinent des mesures de diffraction et de rétrodiffusion de la lumière en balayant des angles de mesure compris entre $0,01^\circ$ et 150° , proposent des gammes de mesure extrêmement étendues : de 0,05 à 3500 μm .

Cette technique est basée sur la mesure et l'interprétation de la distribution angulaire de la lumière diffractée par les gouttes à l'aide de la théorie de la diffusion de la lumière. Les avantages de cette technique sont sa vitesse et l'absence d'étalonnage. Son inconvénient est qu'il exige que les échantillons soient dilués.

Il y a maintenant un grand nombre d'instruments de diffraction laser sur le marché. Il s'agit d'une excellente technique, à condition que l'échantillon représentatif soit obtenu et placé dans l'instrument. La difficulté est de réaliser l'échantillonnage représentatif, en particulier à une concentration élevée lorsque la stabilisation et la dilution de l'échantillon sont souvent nécessaires pour réaliser la mesure.

Chatzi et al. [Chatzi 1991a&b] ont utilisé cette technique pour des mesures *ex situ* mais en ligne grâce à un circuit externe : un échantillon est tiré du milieu agité composé d'1% de styrène dans l'eau et une fraction volumique de 0.01 en tensioactif pour la mesure (stagnant) ; puis re-pompé en 3 minutes. Ils ont trouvé qu'en comparaison avec la technique photographique la diffraction laser est plus sensible dans le cas de petites gouttelettes. Tsouris et al. [Tsouris 1994] ont aussi utilisé cette technique pour déterminer la taille des gouttes. Pour chaque échantillon, ils ont pris en compte 300 gouttes ; le temps d'échantillonnage étant de 20s. Ils déterminent le diamètre de Sauter $d_{3,2}$. Ils ont été capables de mesurer une

distribution à deux variables : la taille des gouttes et la concentration en contrôlant l'intensité de la lumière laser pénétrant les parois du tube capillaire en verre à travers laquelle les gouttes de l'échantillon et la phase continue sont forcées de passer. Cette technique a ses limites pour la mesure de matériaux qui ont une faible capacité d'adsorption molaire.

3-3-5- La microscopie optique

La microscopie optique est une technique très utile pour l'étude des émulsions. Le contraste entre phase dispersée et phase polaire n'est en effet pas très élevé (indice de réfraction $n = 1,33$ pour la phase polaire et de l'ordre de $n = 1,40$ pour la phase grasse). En complément du système classique « à contraste de phase », différents systèmes optiques permettent d'obtenir des images très précises et riches d'information.

Une fois l'échantillon prélevé, la façon la plus simple pour mesurer la taille des gouttelettes de distribution est de placer l'échantillon sur une lame de microscope et de prendre des photos de celui-ci [Paul 2003]. Les photographies peuvent être prises de façon numérique ou classique, mais dans les deux cas des images devront être recueillies afin que la taille des gouttelettes puisse être déterminée.

3-3-6- La microscopie confocale

Schelero et al. [Schelero 2009] ont mesuré la taille de particules de 100 nm en utilisant cette technique de microscopie confocale. Les échantillons ont été dilués au 1:100 ou 1:1000 avant l'observation et un marqueur fluorescent a été ajouté aux échantillons.

3-3-7- La granulométrie thermique

Clausse et al. [Clausse 2005] ont utilisé cette méthode qui permet de caractériser la distribution granulométrique des gouttes d'émulsion en utilisant l'analyse thermique (thermo-granulométrie). Cette méthode permet l'utilisation d'échantillons très concentrés sans dilution sur un système réel (une émulsion du pétrole dans l'eau H/E, très concentrée, visqueuse et opaque), ils présentent une corrélation entre la taille des gouttelettes et leur température de congélation. Puis ils ont comparé les distributions de taille obtenues par leur méthode avec celles obtenues par des observations en microscopie directe. Les résultats obtenus montrent que la granulométrie thermique peut être une méthode intéressante de caractérisation des émulsions, même pour les systèmes concentrés.

L'échantillonnage des gouttes de l'émulsion est fait de façon à ne pas altérer son état. L'échantillon devait être stable et représentatif de l'ensemble du mélange. L'émulsion contenue dans une cellule en aluminium (100 mm³) est placée dans le calorimètre, une goutte est prise et doucement déposée sur une lame microscopique parfaitement propre et lisse. Aucune lamelle n'est placée sur l'échantillon afin d'éviter toute perturbation de l'émulsion. Le nombre de gouttelettes mesurées a été inclus entre 200 et 1000 selon la taille des gouttes. Les images ont été analysées avec un logiciel spécifique. En conclusion, ils ont montré la possibilité d'établir une corrélation entre la température de congélation des gouttelettes et leur taille.

3-3-8- Anémométrie Phase Doppler

Zhou et Kresta [Zhou 1998] ont utilisé un analyseur nommé "Aerometrics Inc. phase-Doppler particle analyser (PDPA)" pour mesurer en ligne la taille des gouttes pour des dispersions liquide-liquide très diluées (0,03% volumique) dans un milieu agité. La PDPA mesure la différence de phase de la lumière diffusée à deux angles différents, et utilise cette différence pour déterminer les diamètres des gouttes. Lorsque la réfraction domine, une relation linéaire entre le diamètre de la goutte et la différence de phase est obtenue. Cette technique nécessite la transparence de la dispersion à analyser. Elle est donc adaptée à des émulsions diluées.

3-3-9- Divers

Plusieurs autres méthodes hors ligne de mesure des tailles des particules sont utilisées depuis longtemps comme le tamisage (limitée aux tailles > 38 μm et mauvaise résolution), la sédimentation (limitée aux tailles > 2 μm) et la centrifugation (limitée aux tailles > 0,05 mm).

3-4- Méthodes in situ

3-4-1- La diffusion dynamique de la lumière (DDL)

Au cours des dernières décennies, la diffusion dynamique de la lumière, aussi connu sous le nom de la spectroscopie de corrélation de photons, et a été largement utilisée pour la mesure de la taille des gouttes et des particules, en particulier dans la gamme submicronique. La popularité de cette technique est due au fait qu'elle est rapide, et, avec l'instrumentation

moderne, simple à utiliser. Un inconvénient majeur de la technique, avec sa faible résolution intrinsèque, est qu'elle ne peut être appliquée qu'aux systèmes dilués. La technique est basée sur des mesures des fluctuations d'intensité de la lumière dispersée à cause du mouvement brownien des particules par des particules en suspension dans un solvant. La dépendance temporelle des fluctuations d'intensité (calculée à partir de la fonction d'auto-corrélation [ACF] de l'intensité diffusée) peuvent être liées au coefficient de diffusion translationnelle des particules, et ensuite à la taille des particules, par le biais de l'équation de Stokes-Einstein :

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta R} \quad (86)$$

Avec	D	coefficient de diffusion
	k	constante de Boltzmann (J.K ⁻¹)
	T	température absolue (K)
	η	viscosité de la solution (Pa.s)
	R	rayon hydrodynamique de la particule (m)

La figure suivante illustre le phénomène de diffusion de la lumière :

Lorsqu'une goutte ou une particule en solution est dans la cellule de mesure, Une partie de la lumière est diffusée et l'autre est transmise. La lumière diffusée est mesurée par le détecteur (cf. figure 1.16).

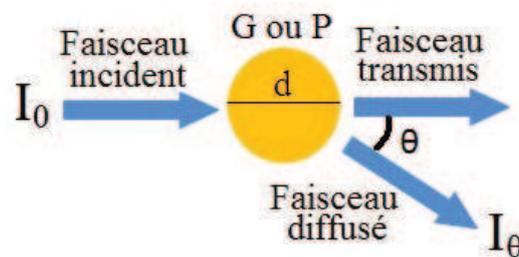


Figure 1.16- Diffusion de la lumière

Kourti et al. [Kourti 1988a&b] ont suivi en ligne la croissance des particules au cours de la production de latex, ils combinent une cellule d'écoulement à un dispositif d'échantillonnage et d'un mécanisme d'auto-dilution conçu pour s'interfacer avec un granulomètre DDL. La DDL a été appliquée avec succès par Kourti [Kourti 1989] afin de mesurer la croissance des particules au cours de la polymérisation en émulsion dans un réacteur discontinu. La DLS en ligne a été capable de produire des estimations stables, fiables de la DTP dans une durée totale de 10 à 20 min. Ce temps inclut le temps de l'acquisition de l'échantillon, la dilution, l'équilibrage de la température, l'accumulation des auto-corrélations et des analyse, et de rinçage du système. Cette technique est de portée limitée dans le domaine des émulsions car elle ne permet des mesures que pour des gouttes de diamètre inférieur au micromètre.

3-4-2- Réflectance laser (*Focused Beam Reflectance Measurement FBRM*)

Parmi les analyseurs de particules disponibles sur le marché, les sondes basées sur de la réflectance laser commercialisées par Laser Sensor Technology Inc. ont suscité beaucoup d'intérêt puisqu'elles peuvent être immergées dans la suspension, permettant ainsi un suivi en ligne *in situ*. Le faisceau émis par une diode laser est focalisé dans la suspension, à proximité de la sonde, grâce à une lentille soumise à une rotation excentrée (cf. figure 1.17.) Cette rotation a pour effet de déplacer le point focal selon un motif circulaire dont l'amplitude et l'éloignement dépendent des réglages de l'appareil. La réflexion du faisceau sur les particules crée en retour un signal pulsé, transmis au détecteur par fibre optique. La vitesse de balayage du rayon focal étant constante, la durée des impulsions acquises est proportionnelle aux "cordes" des particules ayant croisé le faisceau, de sorte qu'il est possible, par comptage, de reconstruire des classes de taille de cordes. Le nombre de cordes mesurées lors d'un balayage est représentatif du nombre de particules en suspension, et les évolutions temporelles de la distribution des cordes, répartie sur n canaux, fournissent une information sur les variations de la DTP [Veesler 2005]

La sonde FBRM a été utilisée avec succès par [Heffels 1991 ; Monnier 1995&1997] pour le suivi de la distribution des tailles des cristaux DTC dans un cristalliseur discontinu refroidi par une double enveloppe. Mais ces auteurs ne considèrent pas l'information fournie par le capteur comme quantitativement représentative de la DTC. L'objectif poursuivi est d'évaluer l'amélioration de la DTC par redissolution partielle des fines.

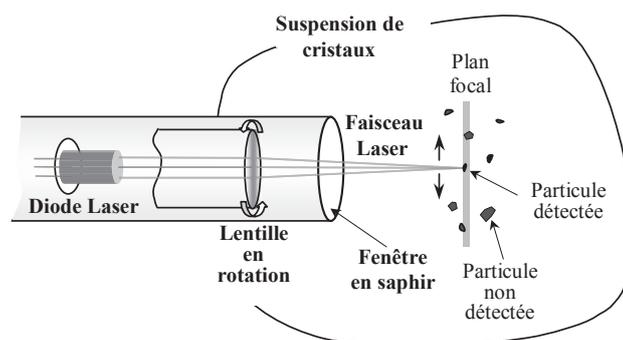


Figure 1.17- Schéma de principe de la sonde FBRM

En utilisant une sonde FBRM, [Farrell 1995] régule la DTC lors d'une cristallisation par relargage de sulfate de potassium dans l'eau, par action sur de la vitesse de refroidissement, un débit d'ajout de non-solvant (acétone) étant maintenu constant. Les résultats expérimentaux montrent que des informations en-ligne, même qualitatives, sont extrêmement précieuses pour le suivi *in situ* des cristallisations et l'amélioration de la granulométrie des produits. [Tähti 1999] cristallise un produit organique conduisant à de

longues aiguilles après nucléation primaire. Les mesures FBRM lui permettent de mettre au point une procédure d'ensemencement. Enfin Monnier [Monnier 2001a&b] emploie les mesures FBRM pour d'une part optimiser rapidement en laboratoire une séparation d'isomères E/Z et pour détecter la présence de solvates pouvant être plus stable que le polymorphe souhaité. La technique FBRM a été utilisée dans le cas de l'étude de la nucléation d'un principe actif qui présente une séparation de phases liquide-liquide ou démixtion dans la zone de cristallisation [Lafferrere 2004b].

Le grand avantage de cette technique est qu'on n'a pas besoin d'échantillonnage ni de dilution. Son problème majeur est que son application dépend des propriétés optiques du système et du faciès des cristaux.

Dans la littérature, on trouve beaucoup de chercheurs qui ont utilisé cette technique, nous citons : Dowding et al. dans le cas de émulsions de 0,8–1000 μm ; Alopaeus et al. [Alopaeus 2002] pour des émulsions H/E de fraction volumique de 0.4; Hukkanen et al. [Hukkanen 2003] pour des suspensions de forte densité de particules (8,33 % en réacteur de polymérisation) et Kail et al. [Kail 2009] pour des particules sphériques de polystyrène ou des particules non sphériques de lactose de taille de « 7 μm ou entre 400 et 850 μm » sans dilution de l'échantillon.

Un autre avantage de cette mesure online est qu'elle permet de fournir davantage de données pour des fins de modélisation et aussi de permettre l'optimisation en ligne et le rétrocontrôle.

Le principal inconvénient de la FBRM est qu'il ne mesure pas en fait la DTP, mais la distribution de la longueur des cordes (DLC). De nombreuses études ont été menées pour comparer la DLC mesurée à une simulation selon la géométrie des particules pour des objets sphériques [Tadayyon 1998 ; Barrett 1999 ; Simmons 1999] ou non-sphériques [Ruf 2000]. De même, d'autres études estimaient une distribution de taille de particules à partir de la DLC réelle pour des sphères [Langston 2001 ; Hukkanen 2003 ; Wynn 2003] ou pour des particules présentant deux dimensions distinctes [Langston 2001 ; Li 2005a&b], voire trois [Worlitschek 2003]. L'interprétation de la DLC est toujours un sujet d'étude [Cameirao 2011]

3-4-3- Vidéo microscopique ou sonde vidéo

La méthode de la photographie directe semble être une des techniques les plus anciennes et les plus couramment utilisées pour les mesures de la taille des gouttes dans les dispersions liquide-liquide pures.

Hong et al. [Hong 1983] ont mesuré la taille des gouttes entre 0,1 à 1 mm dans le cas des suspensions liquide/liquide à température constante grâce à la technique microphotographique. De même pour Coualoglou et al. [Coualoglou 1976&1977] et Hong et Lee [Hong 1983]. Notons que cette technique nécessite un étalonnage préalable.

Le grand avantage des techniques d'optique est l'observation visuelle des gouttes et de leur forme, et que dans des conditions normales, les échantillons peuvent être directement utilisés pour les mesures. Ces techniques ne nécessitent pas d'étalonnage et, en outre, l'application d'un dispositif optique *in situ* supprime la nécessité d'échantillonnage et élimine la variation dans le temps du volume des dispersions dans le réacteur.

L'emploi de la microscopie optique a été proposé plusieurs fois pour réaliser des mesures en ligne. Dans certaines œuvres, les cuves possédant une installation photo-micrographique spéciale, en ligne, ont été conçues pour obtenir la distribution de taille des gouttes de phase dispersée au cours du mélange (Park et Blair [Park1975]; Hong et Lee [Hong 1983]; Chatzi et Li, [Chatzi 1987]; Coualoglou et Tavlarides [Coualoglou 1976&1977]; Konno et al. [Konno1983&1988], Borwankar et al. [Borwankar 1986]; Clark [Clark 1988b]).

Dans certains cas, l'appareil a été positionné à l'extérieur du réacteur et l'éclairage a été assuré par une lumière stroboscopique positionnée à coté de la paroi du réacteur (Montage non intrusif). Pacek et coll. [Pacek 1994a&b] ont été les premiers à développer une technique *in situ* composée de vidéo-microscope-ordinateur pour la surveillance de la taille des gouttes et la distribution de taille ainsi que la morphologie des gouttes. Une lumière stroboscopique à haute énergie délivrée à partir d'un flash stroboscopique a été placée à l'intérieur du réacteur et dans le voisinage de la paroi (dans les 2-8 mm). Un stéréo microscope relié à une caméra vidéo a été placé à proximité du réacteur. La technique fournit des données précieuses, mais a été limitée à la détection des gouttes situées près de la paroi.

Quelques années plus tard, une technique endoscopique avec une distance focale courte a été développée par Ritter and Kraume [Ritter 2000]. Elle était plongée dans le milieu biphasique liquide. Afin de déceler les gouttes dans la région voisine de l'agitateur se déplaçant à des vitesses d'environ 1 m/s, un flash de lumière avec une période de 5 μ s a été utilisé. Le déplacement de la goutte était d'environ 5 microns pendant la prise de vue ce qui fournit la limite de résolution de la technique. L'endoscope a été relié à une caméra CCD qui prenait des photos de gouttes dans les environs de la fenêtre de verre au fond de la sonde. Les diamètres des gouttes sont de 30 à 1000 μ m et qui pouvaient être détectés à une fraction volumique de phase dispersée de 50%. Une technique de détermination semi-automatique impliquant une validation préalable a été utilisé pour mesurer au moins 200 gouttes pour une distribution en 30 minutes environ. Un système similaire comprenant une sonde, une caméra,

une source stroboscopique et un PC équipé d'un logiciel d'acquisition d'images a été utilisé par Alban [Alban 2004]. Alban a étudié les émulsions ou les suspensions de polymérisation et il décrit dans son article [Alban 2004] le développement et les applications de la nouvelle technique de mesure optique *in situ* et en temps réel de la taille moyenne et la distribution de taille des particules pour différentes applications en dispersion. D'autres sondes vidéo *in situ* sont venues compléter les premiers dispositifs. Une revue détaillée a été faite par Henry [2006]

Avec ces sondes *in situ*, l'observation visuelle est possible jusqu'à la fraction volumique de phase dispersée de quelques dizaines de pourcents volumiques. Si une détermination quantitative de la taille des gouttelettes doit être effectuée par une routine d'analyse d'image automatique, la quantité de phase dispersée est réduite à quelques pourcents. Au-delà, il est assez difficile de séparer les gouttelettes les uns les autres en raison des différences des réflexions de la luminosité ; un trop grand nombre de gouttelettes concentriques conduit à des chevauchements de contours.

Divers modèles commerciaux de sondes vidéo sont désormais disponibles à nos jours, et les composants peuvent facilement être achetés pour produire un système fait sur mesure. Les schémas d'une sonde *in situ* utilisée dans une cuve agitée au cours de notre étude seront présentés et détaillés dans le chapitre II de ce manuscrit. En effet, notre groupe de recherche au LAGEP a mis au point des traceurs *in situ* d'imagerie 2D depuis plus d'une décennie. Elles ont été appliquées *in situ* avec succès dans un réacteur de cristallisation [Gagniere 2009] dans lequel l'obtention d'un échantillon est délicate car tout point froid peut déclencher la naissance de nouveaux cristaux. La sonde a servi pour l'observation de la cristallisation et aussi pour mesurer la taille des gouttelettes utilisées comme liant des particules dans un processus d'agglomération sphérique [Blandin 2000&2003; Subero-Couroye 2006].

3-5- Cas spécifique du suivi de la cristallisation en émulsion

Les techniques de mesure expérimentale du taux de nucléation ou le taux de cristallisation globale utilisée depuis les années 90 ont été revues par Hiwanan et al. [Himawan 2006]. Ces techniques sont basées sur la calorimétrie différentielle à balayage (ou Differential scanning calorimetry DSC), la transmission de la lumière, la turbidimétrie de la lumière laser polarisée, la microscopie de lumière polarisée, la viscosimétrie, la diffusion de la lumière, la diffraction des rayons X (rayonnement synchrotron SWAS), les mesures de la vitesse des ultrasons.

La combinaison de plusieurs techniques, comme la DRXT à la fois des petits et grands angles et la DCS de haute sensibilité, a permis l'étude du polymorphisme et des transitions affichées par des mélanges complexes de triacylglycérols en fonction de la température [Lopez 2002]. Il était cependant difficile de discerner avec de telles techniques si les effets mesurés provenaient de l'étape de nucléation ou de croissance. La distinction entre la nucléation et la croissance cristalline constitue un défi expérimental majeur.

En comparant différentes techniques expérimentales utilisées dans les études de la cristallisation des lipides, Wright et al. [Wright 2000] a conclu que l'imagerie microscopique couplée au traitement d'images a été la méthode la plus sensible, car elle est adaptée pour détecter les événements précoces de la cristallisation en phase dispersée.

Depuis une décade, le développement de plateformes microfluidiques permet la production d'émulsion au moyen de micro-canaux d'émulsification [Sugaira 2000]. La phase dispersée peut être alors refroidie pour obtenir une cristallisation en émulsion à température plus basse pour obtenir des microparticules [Laval 2007 ; Zhang 2008 ; Teychene 2010]. L'avantage de ces dispositifs est la production de gouttes de taille monodisperse, la possibilité d'éviter la coalescence sans l'emploi d'un émulsifiant [Dombrowski 2007 ; Sicre 2008]. Le grand nombre de gouttes observées visuellement et simultanément permet de prendre en compte le caractère stochastique de la nucléation primaire [Gong 2007 ; Goh 2010] et d'accéder à des mesures de fréquence de nucléation pour des niveaux de sursaturation plus élevés qu'avec les outils précédents [Ildefonso 2010a&2011].

3-6- Comparaison des méthodes

Les avantages et les limites des techniques expérimentales ont été régulièrement évalués dans la littérature. Un examen complet des méthodes de mesure des tailles de gouttes et de dimensionnement utilisées jusqu'au milieu de cette décennie a été donnée par O'Rourke et Mac Loughlin [O'Rourke 2005] et Brown et al. [Brown 2004]. Désormais, les dispositifs *in situ* sont couramment utilisés. Une comparaison des trois techniques de mesure en ligne basé sur des techniques laser pour les distributions de taille des gouttes dans les dispersions liquide/liquide a été proposée par Maaß et al [Maaß 2010]. Une large communauté d'utilisateurs utilise la sonde de réflectance car elle est bien adaptée pour une forte concentration de phase dispersée (jusqu'à la fraction volumique de 50%). Récemment, une étude a montré que la FBRM a tendance à détecter trop des petites gouttelettes en émulsion [Greaves 2008].

En outre, les techniques de rétrodiffusion de la lumière pour mesurer l'évolution des distributions de taille de goutte sont toujours en développement, comme a discuté très récemment Maaß et al. [Maaß 2010]. L'utilisation d'une sonde de vision est restée la technique la plus fiable car elle permet une observation visuelle directe. Récemment, il a été utilisé pour tester la fiabilité des autres techniques, telles que les techniques de rétrodiffusion laser [Greaves2008].

CHAPITRE II

**Produits, dispositifs
expérimentaux et
protocoles opératoires**

Ce chapitre présente les matières premières employées et les dispositifs expérimentaux. Il détaille aussi les modes opératoires mis au point au cours de cette thèse.

1- Techniques employées d'analyse hors ligne

Durant ce travail de recherche, plusieurs techniques d'analyse hors ligne ont été utilisées. On décrit rapidement les techniques d'analyse hors ligne qui ont permis de valider les mesures en ligne et de caractériser les phases solides prélevées.

1-1- Microscopie électronique à balayage

L'appareil de microscopie électronique à balayage (MEB) est le modèle Hitachi S800. Il est hébergé par le centre technologique des microstructures (Université Claude Bernard Lyon 1, Villeurbanne). Les images sont traitées avec le même logiciel que le microscope optique, AnalySIS[®].

Fonctionnant sous un vide poussé, le MEB fournit des informations directes sur la taille et la forme des particules. Les électrons que l'on va bombarder sur l'échantillon sont produits en chauffant un filament de tungstène et accélérés sous l'action d'une tension comprise entre 5 et 30 kV afin d'obtenir un faisceau concentré. Sous l'action du choc des électrons avec l'échantillon, des électrons secondaires, qui sont des électrons excités puis arrachés de la surface de l'échantillon, vont être émis. Ces électrons sont ensuite collectés par des détecteurs spécifiques; les signaux sont amplifiés puis transmis à un tube cathodique qui fournit une image en niveau de gris.

Les échantillons sont métallisés avant leur observation, en pulvérisant une couche d'or/palladium de quelques centaines d'Angströms à leur surface, car cela rend l'échantillon observé conducteur. Ceci évite l'accumulation d'électrons en surface de l'échantillon qui nuirait à la qualité des photographies réalisées.

1-2- Analyse calorimétrique différentielle

L'appareil d'analyse calorimétrique différentielle (ACD), plus communément appelée Differential Scanning Calorimetry de la société TA Instruments[®] fonctionne en température croissante et décroissante, avec un refroidissement par azote liquide. Il s'agit du modèle 2920 Modulated DSC, travaillant sous balayage d'azote afin d'éviter toute réaction du produit à analyser avec l'atmosphère du four. La référence est une capsule vide sertie et l'appareil est régulièrement calibré à l'indium ($T_{\text{fusion}}=156,6^{\circ}\text{C}$; $\Delta H=28,45 \text{ J.g}^{-1}$). Une fois le thermogramme obtenu, il est analysé à l'aide du logiciel Universal Analysis[®].

Grâce à cette technique, il est possible de suivre le flux de chaleur absorbé ou dégagé par un échantillon en fonction du temps et/ou de la température. L'ACD permet donc de mesurer avec précision les enthalpies et les températures de fusion, de cristallisation ou de transition de phases.

1-3- Diffraction des rayons X

Les diffractogrammes de poudre ont été effectués au centre de diffractométrie Henri Longchambon (Université Claude Bernard Lyon 1, Villeurbanne). L'appareil utilisé est un diffractomètre BRUCKER D8 ADVANCE[®] équipé d'un goniomètre à géométrie Bragg-Brentano utilisant le rayonnement $K\alpha$ d'une anticathode de cuivre (de longueur d'onde 1,54 Å). L'alimentation du tube est la suivante : 33 kV et 45 mA. Les intensités sont mesurées pour des valeurs de $2-\theta$ de $4,5^{\circ}$ à 50° avec une vitesse de balayage de $10^{\circ}/\text{min}$ avec une ouverture de 3° sur PSD (Position Sensitive Detector).

Les échantillons sont étalés sur des supports neutres pour poudres à fond plat. Les diffractogrammes obtenus sont dépouillés grâce au logiciel DIFFRAC – PLUS[®]. De plus ces derniers peuvent être comparés à ceux répertoriés dans la Cambridge Structural Database.

2- Matières premières et système modèle

Le système modèle étudié est constitué d'une phase huileuse (Ethylène Glycol Distéarate fondu) et d'une phase aqueuse contenant un tensioactif (Polyéthylène Glycol) permettant la génération d'une émulsion huile/eau. Les caractéristiques et les propriétés des différentes matières premières utilisées sont détaillées dans cette section.

2-1- Ethylène Glycol Distéarate (EGDS)

L'éthylène glycol distéarate (EGDS) de formule chimique $C_{38}H_{74}O_4$ a été acheté chez Wako Chemicals (CAS : 627-83-8, $M_M=595 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$). À température ambiante, c'est un solide divisé de couleur blanche (cf. figure 2.1). La formule développée est aussi présentée :



Figure 2.1- a) Aspect de l'EGDS acheté b) Formule chimique développée de l'EGDS

L'EGDS est un ingrédient cosmétique utilisé dans une large gamme de formulations de soins personnels comme un agent nacrant afin de renforcer leur attractivité (nacre, transparence, couleur, etc.). Dans l'industrie, il peut être aussi utilisé en tant que tensio-actif non ionique (HLB=1,5). Sa solubilité dans l'eau est quasi nulle.

La densité de l'EGDS fondu a été mesurée à $858,2 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ à 78°C . La masse volumique du solide mesurée par pycnométrie à l'hélium est de $1006,4 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. La tension interfaciale entre l'EGDS et l'eau a été mesurée à 70°C par la technique de la goutte pendante avec un tensiomètre DSA10 Krüss. Elle est de $5,62 \times 10^{-3} \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$. À 70°C l'EGDS fondu constitue la phase huileuse dispersée. La viscosité de l'EGDS à 70°C mesurée avec un rhéomètre à deux cylindres coaxiaux est de $0,010 \text{ Pa}\cdot\text{s}$.

Une analyse calorimétrique différentielle (ACD) a été réalisée sur $11,2 \text{ mg}$ de poudre d'EGDS en cellule fermée. La rampe de température est de $3^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Elle a été appliquée de la température ambiante jusqu'à 90°C . La fusion de l'EGDS a eu lieu dans une zone large de fusion de 58 à 65°C (cf. figure 2.2). Ceci peut s'expliquer par une distribution de longueur de chaînes alkyles allant de C16 à C18.

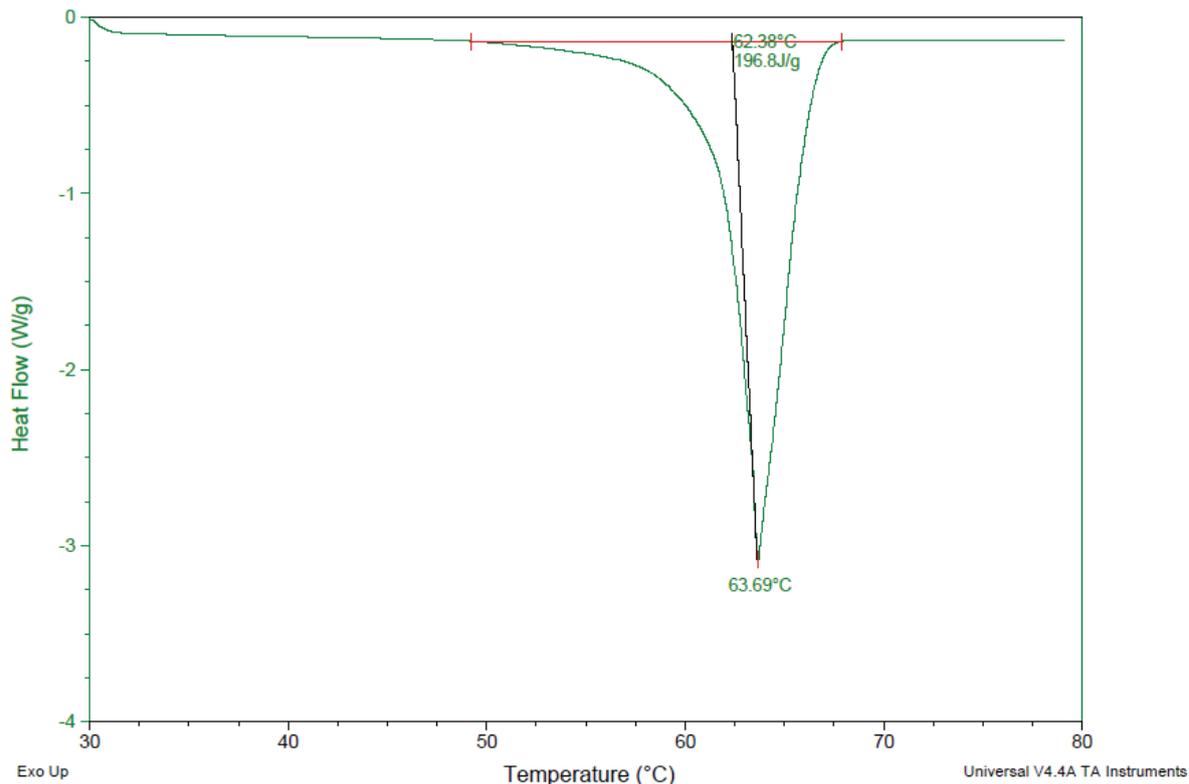


Figure 2.2- Analyse thermique de l'EGDS fourni par Wako

Une analyse par diffractométrie aux rayons X a été réalisée sur la poudre d'EGDS broyée très finement (cf. figure 2.3). Le diffractogramme de poudre correspond à un solide cristallin.

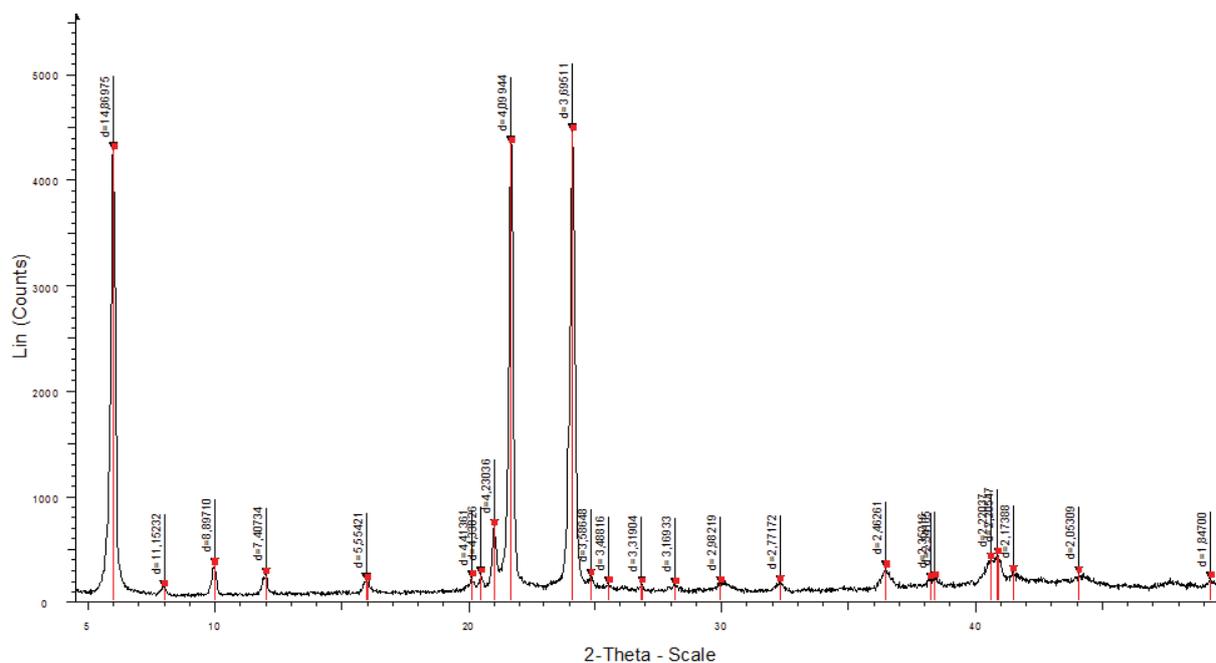


Figure 2.3- Analyse DRX de l'EGDS fourni par Wako

2-2- Le tensioactif: éther de tricoséthylène glycol (Brij 35P)

Le tensioactif utilisé pour la stabilisation des émulsions d'EGDS dans l'eau est le dodécyl éther de tricoséthylène glycol $C_{12}E_{23}$ fourni par Fluka (CAS : 9002-92-0, nom commercial Brij35P, $M_M=1198 \text{ g.mol}^{-1}$). C'est un émulsifiant non ionique constitué d'une chaîne alkyle en C12 et de 23 groupes éthoxylés. Il présente une zone de fusion entre 38 et 41°C. À température ambiante, il est sous forme de granules blanches (cf. figure 2.4). Sa valeur de HLB est de 16,9. Cette très haute valeur est caractéristique d'un tensioactif très hydrophile et il assure la formation d'une émulsion de type H/E dans toute la gamme de température du procédé en évitant toute inversion de phase. L'intérêt de cette classe de tensioactifs est qu'il existe toute une gamme de produit dont le nombre de groupements éthoxylés est variable, et dont la longueur de la chaîne alkyle est aussi modulable.

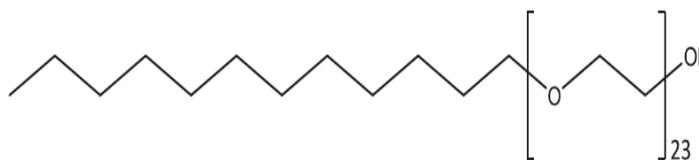


Figure 2.4- a) Aspect du Brij 35P acheté b) Formule chimique développée du TA

2-3- La phase continue

L'eau déminéralisée est utilisée comme la phase continue de notre formulation H/E. À 70°C, sa densité et sa viscosité dynamique sont respectivement $977,4 \text{ kg.m}^{-3}$ et $3,9 \times 10^{-4} \text{ Pa.s}$.

2-4- Agarose

L'agarose est un gélifiant. Il s'agit d'une version purifiée d'agar-agar, un polymère de galactose extrait de la paroi cellulaire d'espèces d'algues rouges. Le Galactose a pour formule $C_6H_{12}O_6$. La figure 2.5 présente ses deux isomères.

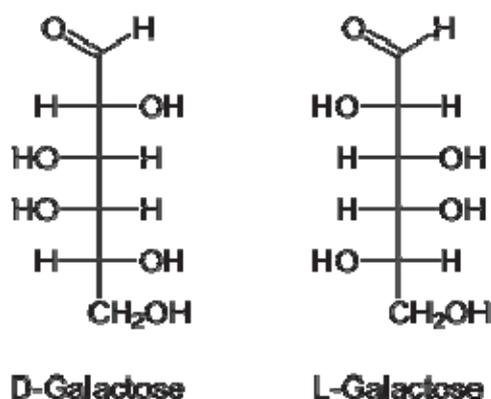


Figure 2.5- Représentation de Fisher des deux isomères de galactose

L'agarose est liquide au dessus de 60°C et se gélifie en dessous. Il a de nombreuses utilisations en biologie moléculaire. L'agarose a été employé pour gélifier le milieu et faciliter l'observation de gouttes en milieu stagnant.

3- Appareillages et dispositifs expérimentaux

Dans cette partie, les différents montages opératoires utilisés pour suivre l'émulsification et la cristallisation de gouttes d'EGDS sont décrits.

3-1- Cellule thermostatée couplée au microscope

Le dispositif expérimental fourni par Anacristmat® est une adaptation d'un dispositif expérimental utilisé pour étudier les transitions intermédiaires de phase en solution de principes actifs pharmaceutiques et la cristallisation des protéines [Astier 2008; Veessler 2003]. Il est constitué d'une platine thermostatée par effet Peltier, placée sous microscope (cf. Figure 2.6-a). La platine est constituée de quatre éléments Peltier qui convergent vers un point central aménagé en trou conique afin de recevoir une cellule d'observation. Une circulation d'eau autour de la platine est imposée pour faciliter les transferts de chaleur. Afin de permettre un contrôle de la température, une sonde de platine est fixée près de la partie centrale à la périphérie de la cellule d'observation. La température est programmable. Elle est régulée au moyen d'une unité électronique connectée à un microordinateur PC. La précision de la régulation d'un palier de température est de 0,1°C. Les cellules d'observation d'un volume moyen entre 2 et 5mL sont équipées de verres optiques à leur base et à leur sommet (cf. figure 2.6-b). Elles sont refermées pour éviter toute évaporation du liquide pendant le suivi de la cristallisation.

La platine est positionnée sur une table de translation XY sur un microscope à tourelle inversée LEICA DMI3000b[®]. L'observation se fait par diascopie, au moyen d'un oculaire et d'une caméra numérique permettant l'enregistrement de séquences vidéo à la vitesse de 30 images par seconde. Selon la taille des gouttes préparées, deux objectifs (X5 à X50) possédant une grande distance de travail sont disponibles pour moduler la dimension du champ de prise de vue (cf. figure 2.7-a et b). Les objectifs X5 et X50 permettent une étendue du champ d'observation respectivement de 1300 μm (H) X 975 μm (V) et de 125 μm (H) X 95 μm (V).

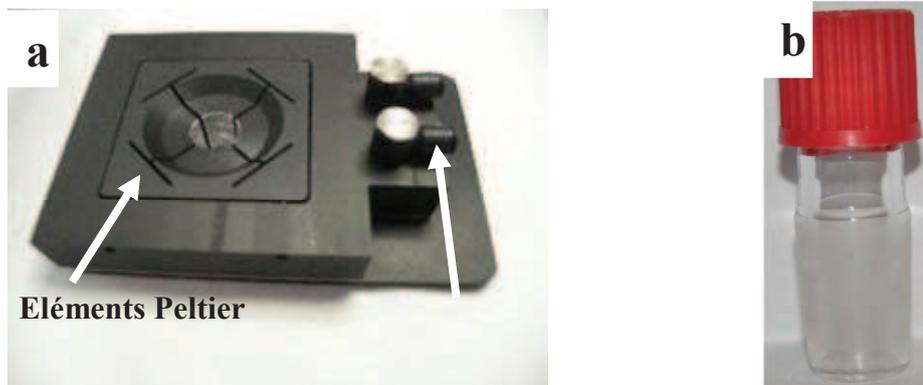


Figure 2.6- a) platine à effet Peltier ; b) cellule d'observation (volume interne de 4mL)

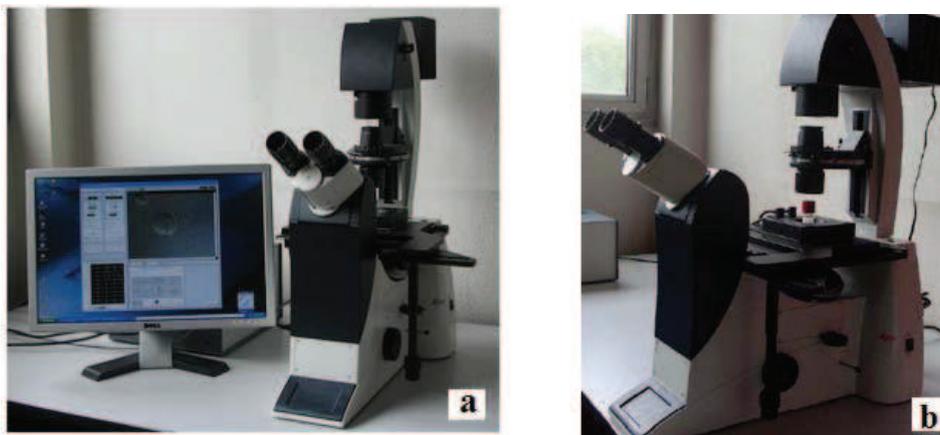


Figure 2.7- a) Microscope Leica DMI3000b[®] avec système de suivi Anacristma[®] ;
b) Microscope équipé de la platine thermostatée par effet Peltier avec la cellule d'observation

3-2- Réacteurs d'émulsification et de cristallisation

Les opérations d'émulsification et de cristallisation ont été réalisées dans un réacteur double enveloppé de 1 L ou de 2,5 L (cf. figure 2.8), muni de quatre contre-pales en acier inoxydable pour éviter la formation de vortex. La température du milieu est mesurée à l'aide

d'une sonde Pt-100 et est contrôlée par un bain thermostaté à circulation. Le réacteur est équipé d'un condenseur refroidi par de l'eau afin d'éviter toute évaporation.

Deux mobiles d'agitation ont été employés : une hélice à grandes pales minces Mixel TT[®] et une turbine à disque à 6 pales droites (turbine Rushton). Les rapports du diamètre du mobile sur le diamètre interne de la cuve sont respectivement de 0,6 et de 0,5. La hauteur H de l'émulsion est égale au diamètre interne T du réacteur. L'agitateur est situé à une distance de H/3 au-dessus du fond du récipient. Les tableaux 2.1 et 2.2 présentent les dessins des deux types d'agitateur mécanique testés et leurs dimensions relatives par rapport à T.

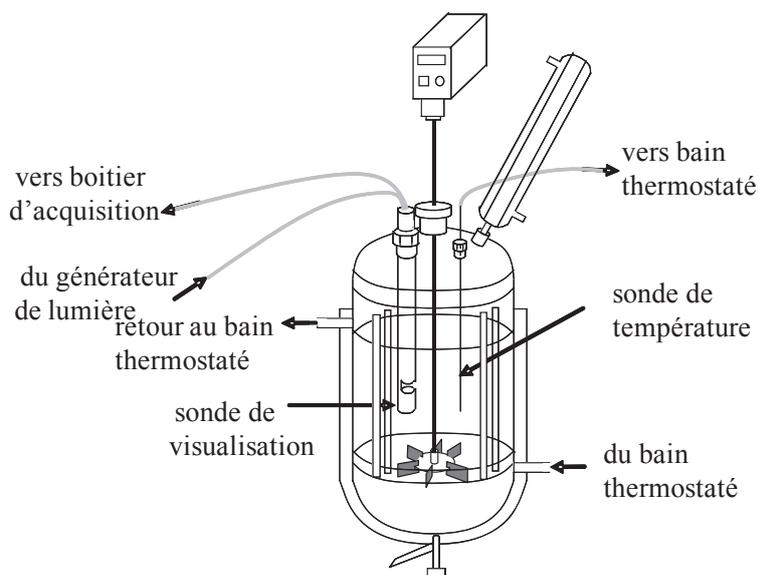


Figure 2.8- Schéma du réacteur d'émulsification et de cristallisation équipé d'un capteur vidéo in situ et d'une turbine Rushton

Dimension	Ratio de dimensions	
Diamètre interne du réacteur T	T	
Diamètre total de l'agitateur D	3/5T	
Epaisseur de la pale	D/50	
Angle entre deux pales	120°	

Tableau 2.1- Schéma et dimensions de l'hélice Mixel TT

Dimension	Ratio de dimensions
Diamètre interne du réacteur T	T
Diamètre total de l'agitateur D	T/2
Diamètre du disque	3/4D
Épaisseur du disque	D/50
Épaisseur de la pale	D/50
Hauteur de la pale	D/5
Profondeur totale de la pale	D/4
Profondeur de la pale à l'extérieur du disque	D/8
Profondeur de la pale à l'intérieur du disque	D/8
Nombre de pales	6
Angle entre deux pales	60°

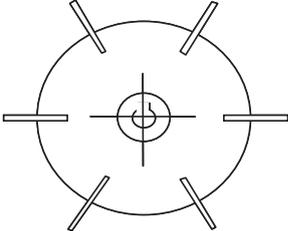


Tableau 2.2- Schéma et dimensions de la turbine Rushton

Dans les deux cas : T = 0,11 m pour le réacteur d'un litre ; T = 0,5 pour le réacteur de deux litres.

3-3- Sonde de visualisation *in situ* EZ Probe D25 L1200

Les observations visuelles *in situ* sont réalisées grâce à une sonde vidéo (cf. Figure 2.9) immergée dans le réacteur. La sonde est située 5 cm au-dessus de l'agitateur, à proximité de l'arbre d'agitation, avec un angle vertical de 30° environ. Dans cette position, le courant liquide est déplacé vers le bas avant d'être aspiré par l'agitateur. Cette position est l'un des emplacements de sonde recommandés dans la littérature [Brown 2004]. Cette sonde a été conçue dans notre laboratoire par JM. Galvan et A. Rivoire et est une évolution d'une sonde développée pour des travaux antérieurs de suivi des procédés de cristallisation et d'agglomération sphérique de particules [Gagniere 2009; Subero Couroye 2006]. Le volume d'observation est constitué d'un entrefer réglable de quelques centaines de micromètres à plusieurs millimètres à travers duquel passe l'émulsion ou la suspension. Un générateur d'impulsions électriques synchrones avec la prise de vues commande l'éclairage d'une diode électroluminescente (LED) délivrant des impulsions lumineuses flash. La durée des impulsions flash est programmable de la microseconde jusqu'au continu. Dans notre cas, la réduction du flou engendré par le mouvement des gouttes et particules lors de la prise d'image a été obtenue par un pulse d'éclairage de 50 μs. La zone d'analyse est illuminée par diascopie, afin d'assurer un éclairage uniforme du fond de l'image ce qui facilite grandement l'analyse automatique des images par la suite. Les gouttes apparaissent grises sur fond clair. La lumière

transmise au travers de la zone d'analyse passe ensuite par une optique pour être collectée sur une caméra dont le capteur CCD est sur une tête déportée. Un dispositif de conversion analogique-numérique récupère les données vidéo et les envoie à l'ordinateur. L'appareillage permet d'enregistrer en temps réel des séquences vidéo. La fréquence d'acquisition est de 50 images par seconde. Les images ont les caractéristiques suivantes : taille de 640X480 pixels, taille du pixel de 2.0 μm , et les niveaux de gris sont codés sur 8 bits. Il en résulte un champ de 1280 μm (H) X 960 μm (V). L'évolution récente apportée à cette sonde est l'emploi d'une diode électroluminescente en vue d'une qualité d'image compatible avec le traitement automatique des images menées par la suite en temps différé.

Il est ainsi possible de détecter des gouttes et particules d'un diamètre d'au moins 8 μm . Chaque image contient plusieurs dizaines de gouttes et particules (cf. figure 2.17). En revanche il n'est pas possible de distinguer assez nettement le cœur de la goutte pour localiser les cristaux en cours de nucléation et de croissance.

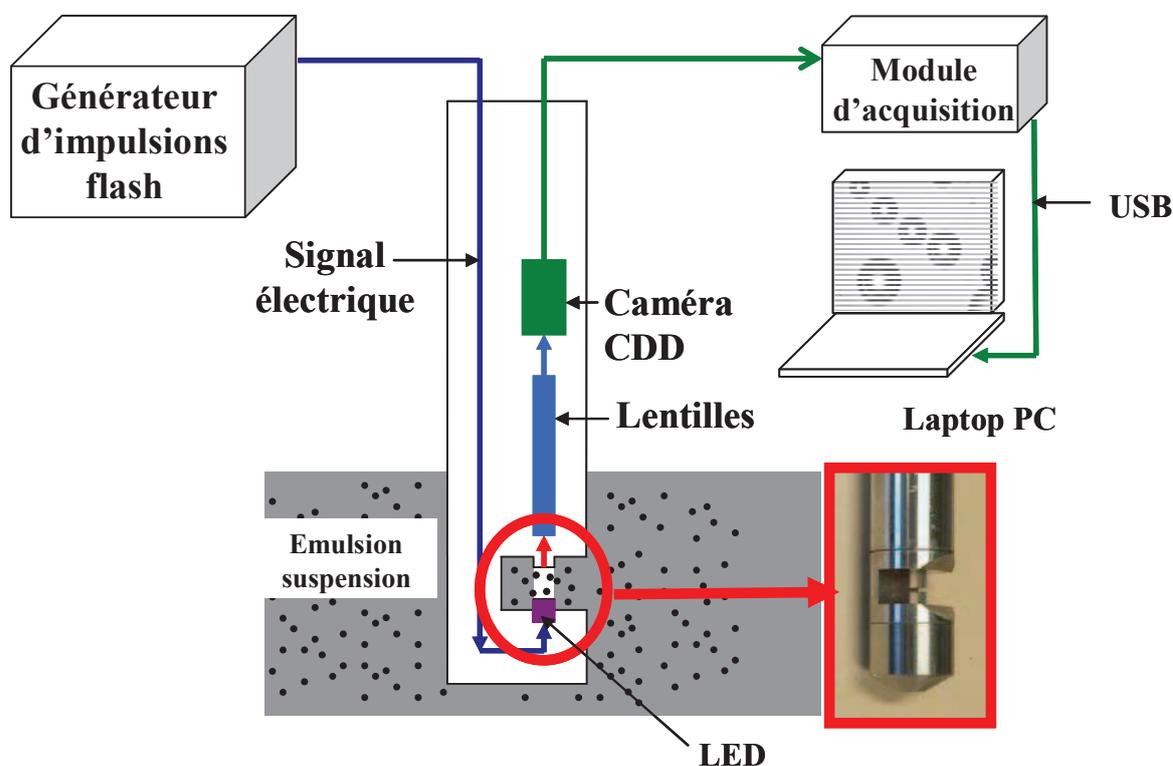


Figure 2.9- Schéma de la sonde vidéo *in situ* immergée dans une émulsion

3-4- Sonde de visualisation *in situ* EZ Probe D25 L200

Une nouvelle version de la sonde de visualisation a été développée spécifiquement au laboratoire par JM Galvan et A. Rivoire afin de visualiser et suivre les mécanismes de nucléation et de croissance de l'EGDS au sein des gouttes d'huile dispersées au cours de l'étape de cristallisation. Cette deuxième sonde de visualisation *in situ* à fort grossissement est

conçue comme la sonde EZ probe D25 L1200[®] mais avec un champ de visualisation agrandi environ d'un facteur cinq. Les images ont les caractéristiques suivantes : taille de 720 X 576 pixels, résolution optique de 0,3 μm par pixel et 256 niveaux de gris. Il en résulte un champ de 220 μm (H) X 176 μm (V). Afin de prendre en compte le flou de bougé, le flash d'éclairage a été réduit à 5 μs et la puissance d'éclairage a été mise à son maximum. La fréquence d'acquisition d'images a été conservée à 50 images par seconde.

4- Observation et suivi de l'Emulsification en milieu agité

4-1- Protocole expérimental

Le réacteur est chargé à température ambiante avec de l'EGDS, de l'eau et de l'émulsifiant. Le milieu est chauffé jusqu'à 70°C afin de permettre la fusion de l'EGDS sous une vitesse de rotation très faible (150 tours.min⁻¹). La fraction de phase huileuse est de 0,2% massique pour tous les essais. Pour cette vitesse de rotation, l'EGDS reste en surface du liquide et aucune goutte n'est détectée par la sonde vidéo au voisinage de l'agitateur. Lorsque la température est stabilisée à 70°C, l'émulsification débute par une forte agitation (puissance spécifique dissipée de 2 W.kg⁻¹) pendant 5 secondes ce qui permet de mettre en contact les phases huileuse et aqueuse dans une durée très courte de quelques secondes. Puis la vitesse d'agitation est ajustée à une valeur permettant de délivrer la puissance spécifique désirée. Ceci marque le temps initial de l'émulsification.

Des enregistrements vidéo sont effectués régulièrement au cours du temps. Dans tous les cas, le régime hydrodynamique est turbulent.

Chaque agitateur est employé dans son domaine d'application exprimé par la puissance spécifique d'agitation ε : de 200 à 500 W.kg⁻¹ dans le cas de l'hélice à pales minces et de 500 à 1000 W.kg⁻¹ pour la turbine Rushton. La puissance de l'hélice à pales minces a été limitée par valeur supérieure par l'entraînement des bulles d'air qui ont été clairement visualisées par la sonde vidéo au-delà de 500 W.kg⁻¹. La puissance de la turbine a été limitée par valeur inférieure à 500 W.kg⁻¹ sinon la couche d'huile liquide flotte à la surface du milieu. Une vérification de l'uniformité de répartition des gouttes est faite visuellement en début de chaque opération.

En considérant qu'une molécule de tensioactif peut couvrir 50×10^{-20} m² d'aire interfaciale, 6 mg du tensioactif a été une estimation de la masse minimale requise pour une couverture complète de l'interface d'une population de gouttes monodisperses de 20 μm (la taille détectée la plus faible) dans un volume total de 2 litres. Les quantités de tensioactif

introduites dans le milieu (de 0,4 g à 4 g) ont été bien au-delà de cette valeur minimale et restent en dessus de la concentration micellaire critique CMC.

La CMC (concentration micellaire critique) est la concentration au-dessus de laquelle les micelles se forment. L'adsorption sur les gouttelettes d'huile se passe progressivement sur toute la gamme de concentration. La couverture totale des gouttelettes d'huile est atteinte pour des concentrations légèrement inférieures à la CMC.

4-2- Conditions opératoires et paramètres étudiés

L'influence de deux paramètres opératoires sur l'évolution au cours du temps de la distribution en taille des gouttes d'émulsion a été étudiée. Le premier paramètre est la puissance spécifique ε d'agitation. Le second est le ratio massique de la quantité de tensioactif vis à vis de la quantité d'EGDS fondu. Les essais ont été conduits pour chaque mobile d'agitation.

Trois valeurs de ε ont été choisies de façon à couvrir tout l'intervalle d'application de chaque agitateur : faible, intermédiaire et haute. En même temps, trois différents ratios TA/EGDS allant de 0,1 jusqu'à 1 ont été étudiés. L'ensemble des conditions opératoires des dix-huit essais est résumé dans le tableau 2.3 suivant.

Référence de l'essai	Mobile d'agitation	ε W.Kg ⁻¹	Rapport massique TA/EGDS	Référence de l'essai	Mobile d'agitation	ε W.Kg ⁻¹	Rapport massique TA/EGDS
AK26	Hélice Mixel TT	0,20	0,1	AK30	Turbine de Rushton	0,50	0,1
AK27		0,35		AK32		0,75	
AK28		0,50		AK31		1,00	
AK19		0,20	0,5	AK35		0,50	0,5
AK24		0,35		AK36		0,75	
AK20		0,50		AK37		1,00	
AK17		0,20	1	AK38		0,50	1
AK22/23		0,35		AK39		0,75	
AK18		0,50		AK40		1,00	

Tableau 2.3- Conditions opératoires des essais d'émulsification

4-3- Mise en place du traitement automatique des images par transformée circulaire de Hough

Pour chaque essai, des séquences vidéo sont enregistrées régulièrement au cours du temps. Nous avons alors recherché une méthode automatisée de traitement d'images pour mesurer le diamètre des gouttes, afin de pouvoir calculer leur distribution en taille.

Dans le domaine de la micromécanique, un algorithme d'analyse d'images a été développé afin d'estimer automatiquement en ligne la position de microsphères dans un espace de travail d'assemblage observées sous microscopie [Peng 2007]. Cet algorithme a été appliqué sur les séquences vidéo par la sonde d'imagerie 2D EZ Probe D25 L1200[®] et a permis de déterminer le diamètre des gouttes dans chaque image. Ce traitement d'image s'est effectué en temps différé, l'acquisition des séquences vidéo ayant lieu en temps réel au cours des essais d'émulsification.

4-3-1- Principe de l'analyse d'images

Des images de gouttes sont traitées par le logiciel de Peng [2007] dont l'algorithme de traitement repose sur une la Transformée circulaire de « Hough » proposée par Illingworth et Kittler [Illingworth 1988&1989]. La goutte visualisée dans une image à deux dimensions est considérée comme un disque.

Le programme procède en cinq étapes (plus de détails en annexe A) :

- 1- Adoucissement de l'image brute au moyen d'un filtre passe-bas : ceci consiste à éliminer les points aberrants, c'est-à-dire les points isolés qui présentent une trop grande différence d'intensité avec l'ensemble des points voisins
- 2- Détection du contour des gouttes sur l'image « adoucie » par une méthode du gradient : la différence d'intensité lumineuse entre un pixel et ses voisins est calculée. Les pixels qui présentent un gradient faible font partie du fond de l'image ou sont à l'intérieur des gouttes. Les pixels qui présentent un gradient élevé constituent le contour des gouttes
- 3- Binarisation de l'image « adoucie » par seuillage. Tous les pixels ayant une valeur supérieure à un seuil seront conservés (valeur mise à l'unité), les autres pixels seront éliminés (valeur mise à zéro)
- 4- Détection du centre des particules par une transformée circulaire de Hough appliquée sur l'image binarisée. La transformée est appliquée à chaque point d'image retenu. Il en résulte que chaque pixel reçoit un nombre de votes (appelé score). Une matrice d'accumulation regroupe ces scores. Les pixels ayant des scores élevés sont considérés comme les centres des disques.

- 5- Détermination du diamètre des gouttes (assimilées à des cercles sur l'image) en appliquant sur l'image adoucie une fonction « signature ». Il s'agit de déterminer les points qui définissent les meilleurs cercles en fonction de leur position et de leur intensité lumineuse.

Ces étapes font appel à différents paramètres internes et externes de réglage qu'il faut bien ajuster pour une détection optimale. Différents tests sont conduits pour comprendre et régler la procédure de traitement des images. Ces réglages ne doivent pas prendre en compte les gouttes floues. Ainsi le programme offre une qualité de détection excellente. Tous les détails de la compréhension et la mise au point de l'utilisation de ce programme sont exposés dans l'annexe A nommée « Traitement des images par le transformé circulaire de Hough – mise au point de la méthode et étude des paramètres ».

4-3-2- Protocole de mesure

Des séquences vidéo de 30 à 60 secondes sont régulièrement enregistrées au cours de la manipulation.

La gamme de taille des gouttes diminue avec le temps au cours d'une émulsification jusqu'à atteindre l'équilibre. Afin d'avoir une précision correcte sur toute la gamme des tailles, la gamme de mesure a été limitée entre 10 μm et 90 μm . La précision est fortement réduite en dessous de 10 μm puisque la résolution est de 2,0 μm par pixel. Au-delà de 90 μm , la fréquence d'erreurs en raison de détections simultanées de plusieurs gouttes recueillies est significative.

Pratiquement, un jeu de cinq paramètres doit être ajusté dans le logiciel employé pour le traitement automatique d'images. Le rôle des paramètres est présenté à la section suivante 4-4-3. L'ajustement paramétrique a été réalisé en comparant les images brutes et traitées sur séquences vidéo provenant de trois essais d'émulsification menés dans des conditions opératoires permettant d'accéder à l'ensemble des tailles des gouttes. Trois jeux de paramètres ont été obtenus. La variation relative des valeurs des paramètres d'un jeu à l'autre est d'au plus de 15%. Un seul jeu de paramètres a été retenu pour traiter l'ensemble des images collectées des 18 essais d'émulsification. Il a été obtenu en moyennant les trois valeurs pour chaque paramètre.

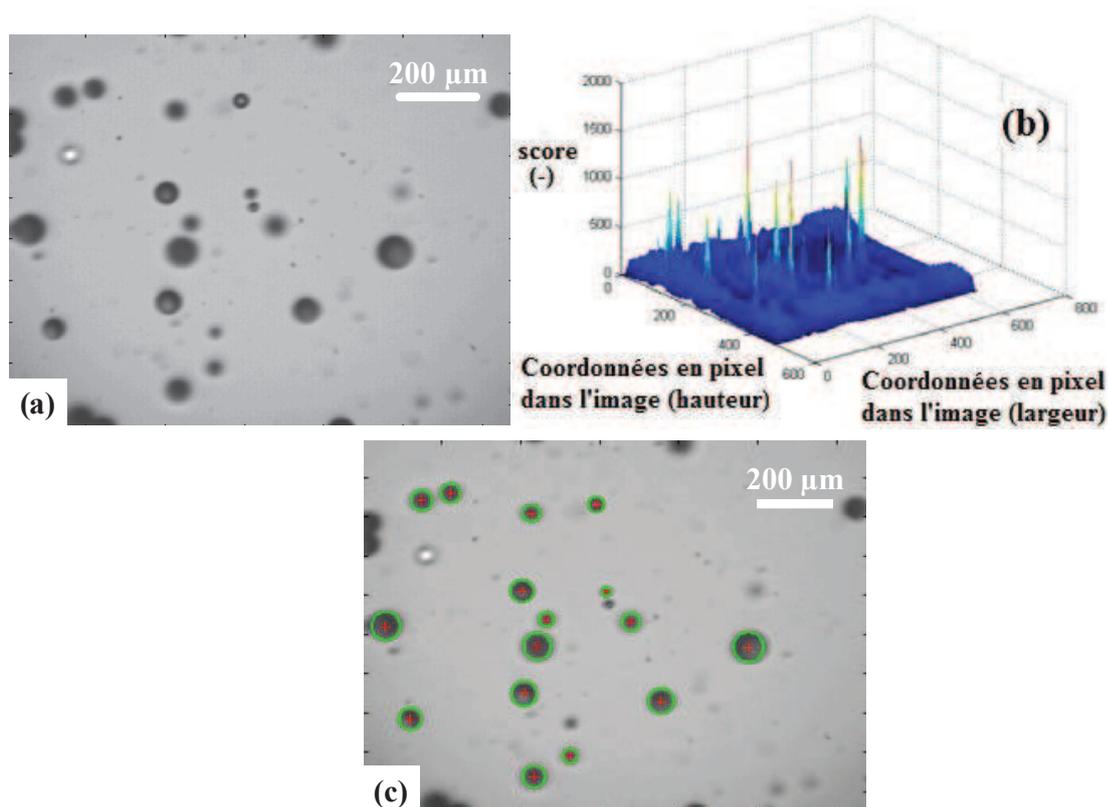


Figure 2.10- Sélection des gouttes par le traitement d'analyse automatique de l'image: (a) image brute ; (b) les valeurs du tableau d'accumulation ; (c) image traitée avec les gouttes sélectionnées

La figure 2.10 montre respectivement une image brute, les scores dans la matrice d'accumulation de chaque pixel de l'image et l'image après le traitement. Les plus grandes valeurs dans le tableau d'accumulation correspondent aux positions des centres de cercle. Les croix rouges et les cercles verts indiquent respectivement les centres et les périmètres des gouttes sélectionnées. Les gouttes situées vers les bords de l'image, les gouttes concentriques, les petits points dans l'image brute (gouttes trop petites ou floues situées à l'extérieur de la profondeur du champ optique) sont quasiment totalement éliminés par le traitement d'images et seront absents pour la mesure de taille de gouttes (cf. figure 2.10-c).

5 000 à 20 000 gouttes sont prises en considération pour chaque séquence vidéo enregistrée ce qui est bien au-delà du seuil minimal de 500 à 1000 gouttes recommandées dans la littérature [Brown 2004; O'Rourke 2005; Pacek 1994a]. Une distribution en nombre de taille de gouttes (DTG) est alors calculée puis est transformée en une fonction normée de densité de population. Il est ensuite possible de tracer l'évolution temporelle de cette fonction de la densité de probabilité en nombre de la population des gouttes, de calculer le diamètre moyen en nombre ($d_{1,0}$) et le coefficient de variation (CV_{nombre} défini comme le rapport de l'écart type et du diamètre moyen en nombre) de la DTG. Dans le cas des gouttes régulièrement sphériques, la distribution en volume des tailles des gouttes peut être facilement

calculée et leurs caractéristiques (diamètre moyen en volume $d_{4,3}$ et le coefficient de variation CV_{volume}) extraites. Le diamètre moyen de Sauter $d_{3,2}$ a été également calculé, car il est couramment utilisé pour suivre l'évolution d'une DTG.

Le traitement de 300 images requiert environ quarante minutes sur un ordinateur employé pour faire de la bureautique. Il est clair que les durées de traitement et de calcul de la DTG sont trop élevées pour permettre un suivi en temps réel de la DTG au cours d'un essai d'émulsification. Le calcul de la DTG est effectué en temps différé. Selon les conditions opératoires choisies, une séquence vidéo de seulement 30 secondes est suffisante pour obtenir suffisamment de données représentatives de la DTG. En fonction de la dynamique du processus d'émulsification, il nous est possible de suivre chaque minute l'évolution de la dispersion liquide-liquide. Puisque la sonde vidéo est immergée dans un réacteur agité conçu dans les règles de l'Art, il est possible de suivre très facilement le procédé d'émulsification à l'échelle du laboratoire dans des conditions qui pourraient être représentatives de conditions industrielles de température et d'agitation.

4-3-3- Rôle des paramètres à ajuster dans le logiciel

Le logiciel possède des paramètres qu'il faut bien régler avant l'emploi du programme afin d'obtenir des résultats fiables. Le test du logiciel et la compréhension des paramètres a été effectué par P. Buffin lors de son stage de fin d'étude [Buffin 2009] ;

La première étape est un filtrage de l'image brute qui est en 256 niveaux de gris. Ce préfiltrage permet d'éliminer les pixels aberrants, c'est-à-dire des pixels isolés qui ont chacun une grande différence d'intensité lumineuse avec leurs voisins. Dans notre étude cette situation se rencontre avec des gouttes très floues éloignées du plan de netteté. La valeur d'intensité du pixel aberrant est pondérée vis-à-vis des valeurs voisines. Ceci permet d'effectuer un meilleur seuillage du gradient et évite de conserver des pixels isolés qui perturberaient les résultats de la Transformée circulaire de Hough.

Les paramètres sont les suivants :

- Radrange : intervalle de détection de rayon en pixel. Il se règle en regardant sur l'image si les gros ou petits cercles ont été détectés. Un mauvais réglage de ce paramètre engendrera deux erreurs. Premièrement les cercles les plus gros ou les petits ne sont pas détectés. Deuxièmement un cercle peut être détecté avec un rayon erroné du fait de l'annulation des valeurs en dehors de l'intervalle sur la signature de la courbe.

- Grdthres (Gradient treshold) : il correspond au seuil du gradient d'intensité lumineuse à partir duquel les pixels seront conservés pour le traitement de la Transformée de Hough. Ces pixels sont localisés dans l'image à la périphérie du disque. Pour régler ce paramètre il faut regarder la matrice du gradient et entrer une valeur qui conservera les pixels voulus.
- Prm_LoBndRa : après que la transformée de Hough ait été appliquée à l'image binarisée, le tableau d'accumulation présente des scores (nombre de votes) pour chaque pixel. Le score maximum est recherché. Ce paramètre est une fraction relative (comprise entre 0 et 1). Tous les scores ayant une valeur supérieure au produit du score maximum et de ce paramètre sont conservés, les autres sont éliminés. Une valeur trop petite de ce paramètre prendra en compte les pics parasites qui seront attribués à des centres de cercle. Au contraire une valeur trop grande entraînera la suppression des centres des cercles de petit rayon.
- Filtr4LM_R : filtre pour localiser les maximums locaux si la forme des cercles est imparfaite. Ce paramètre va permettre de trouver la meilleure position des centres même si deux centres sont trouvés pour la goutte (cas d'une goutte de forme elliptique).
- Multirad : paramètre servant à différencier les cercles concentriques. Il permet d'obtenir le cercle voulu au cas où plusieurs cercles concentriques sont trouvés. Ce paramètre est un pourcentage qui, s'il est grand donnera le plus grand cercle et inversement.
- Filtr4SgnCV : ce paramètre permet de lisser la signature de la courbe pour une meilleure détection du rayon. Pour notre étude la valeur par défaut a convenu.

Pratiquement nous avons ajusté cinq paramètres (cf. tableau 2.4). Nous avons obtenu deux premiers réglages, qui favorisent les gouttes respectivement grosses et petites, puis nous avons défini un réglage moyen à partir de ces deux derniers.

Nom du Paramètre	Signification	Gamme de réglage	Réglage grosses gouttes	Réglage petites gouttes	Réglage « moyen » pour l'ensemble des gouttes
Radrange	Intervalle de détection	[1-20] à [1-24]	[1 - 22]	[1 - 20]	[1 - 22]
Grdthres	Seuil du gradient d'intensité	3 à 5	5	3	5
Prm_LoBndRa	Seuil de détection des centres	0,3 à 0,4	0,35	0,3	0,33
Filtre4LM_R	Rayon du filtre de détection des centres	9 à 11	10	8	9
Multirad	Seuil de détection des cercles concentriques	0,8 à 1	0,8	0,8	0,8

Tableau 2.4- Paramètres de réglage du logiciel de traitement d'images

4-4- Traitement granulométrique des mesures du diamètre de gouttes

Les rayons des gouttes analysées sont exprimés en pixels. On multiplie par deux pour obtenir les diamètres et on les classe dans des classes de largeur de 8 μm tout en attribuant l'effectif des gouttes correspondantes à chaque classe.

Le domaine des tailles (diamètres) est découpé en n classes granulométriques : 1, ..., i, ..., n. Les classes possèdent des bornes $d_0, d_1, \dots, d_i, \dots, d_n$ sachant que d_0 est la taille minimale mesurée égale à 4 μm et la taille maximale mesurée est le d_n .

La classe n° i (notée CL_i) est définie par sa borne inférieure d_{i-1} , par sa borne supérieure d_i par sa largeur de la classe ΔCL_i égale à $d_i - d_{i-1} = 8 \mu\text{m}$ pour tous nos traitements et par la valeur moyenne arithmétique L_i telle que $L_i = (d_{i-1} + d_i) / 2$.

La mesure granulométrique effectuée est en nombre. Les représentations granulométriques utilisées feront appel à la densité de distribution en nombre normée. A noter que les répartitions granulométriques dépendent du découpage granulométrique (de la discrétisation du domaine des tailles) et de l'effectif dans chaque classe. Plus il y aura de

classes avec un effectif significatif, plus l'information sera précise. La mesure automatisée d'analyse d'images est à ce niveau intéressante, car les effectifs de chaque classe sont au minimum de quelques centaines d'unités.

Soit N_i l'effectif mesuré par classe qui correspond au nombre de gouttes dont la taille $d \in [d_{i-1}; d_i[$.

Soit N_T le nombre total des gouttes mesurées (à un temps d'émulsification donné) tel que :

$$N_T = \sum_{i=1}^{i=n} N_i \quad (87)$$

Il est possible de calculer le volume des gouttes V_i de la classe i et le volume total $V_{T,G}$ avec les expressions suivantes :

$$V_i = \frac{\pi}{6} N_i L_i^3 \quad (88)$$

$$V_T = \sum_{i=1}^{i=n} V_i \quad (89)$$

Soit la fraction numérique $FD_N(L_i)$ par :

$$FD_N(L_i) = \frac{N_i}{N_T} \quad (90)$$

Considérons une classe $[d_{i-1}; d_i[$ qui contient un nombre N_i de particules et qui a une largeur de classe ΔL_i . La fonction de densité de distribution en nombre $\psi_N(L)$ peut être approchée par :

$$\psi_N(L_i) \cong \frac{N(L_i)}{\Delta L_i} = \frac{N_i}{\Delta L_i} \quad (91)$$

On définit aussi une fonction de distribution en nombre (en m^{-1} ou μm^{-1}) qui est continue et normée telle que :

$$f_N(L) = \frac{\psi_N(L)}{\int_{L=0}^{L=\infty} \psi_N(L).dL} = \frac{\psi_N(L)}{N_T} \quad (92)$$

L'intégrale de la fonction normée de distribution est égale à 1.

La valeur de $f_N(L)$ est compris entre 0 et 1 et la valeur de $f_N(L)$ au point $L=L_i$ pour la classe CL_i peut être approchée par :

$$f_N(L_i) \cong \frac{N_i / \Delta L_i}{N_T} = \frac{FD_N(L_i)}{\Delta L_i} \quad (93)$$

De ceci on obtient les graphes des densités de distribution normée en nombre et en volume pour chaque essai et on suit l'évolution de la DTG en fonction du temps

d'émulsification. Aussi, pour chaque DTG ; des propriétés caractéristiques telles que le diamètre moyen \bar{L}_{nombre} , l'écart type σ_{nombre} , le coefficient de variation CV_{nombre} et le diamètre de surface spécifique dit de Sauter $d_{3,2}$ (cf. équation 5) sont calculées.

Le diamètre moyen en nombre et l'écart type σ_{nombre} sont obtenus avec les expressions suivantes :

$$L_{nombre} = \sum_{i=1}^{i=n} FD_N(L_i) \cdot L_i \quad (94)$$

$$\sigma_{nombre} = \sqrt{\sum_{i=1}^{i=n} (L_i - \bar{L}_{nombre})^2 FD_N(L_i)} \quad (95)$$

Le coefficient de variation CV_{nombre} est un écart type réduit calculé par :

$$CV_{nombre} = \frac{\sigma_{nombre}}{L_{nombre}} \quad (96)$$

Le diamètre de Sauter est, quant à lui, obtenu par l'expression suivante :

$$d_{3,2} = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} N_i \cdot L_i^3}{\sum_{i=1}^{i=n} N_i \cdot L_i^2} \quad (97)$$

4-5- Validation de la mesure

1)- Le volume total de gouttes pris en compte par la technique de mesure de la taille

Le même nombre d'images est analysé pour chaque séquence vidéo enregistrée dans une expérience. Le nombre de gouttes augmente avec le temps d'émulsification, et leur diamètre diminue. En revanche en réacteur fermé, le volume total de gouttes doit rester constant. Pour chaque essai réalisé, le volume total des gouttes de la DTG a été calculé. Sa variation relative d'une séquence vidéo à une autre est tout au plus de 5%. On peut raisonnablement considérer que le bilan de masse a été respecté.

Pour les expériences effectuées sur de faibles entrées de puissance spécifique (0,2 et 0,5 W.kg⁻¹, respectivement, pour l'hélice à pales minces et la turbine Rushton) le volume total calculé de gouttes peut varier de plus de 20% dans la première période de l'émulsification (par exemple à 10 minutes). Cela peut s'expliquer par le fait que quelques grosses gouttes de diamètre supérieur à 90 µm qui étaient présentes au début n'ont pas été comptabilisées par le traitement d'images bien que leur contribution par rapport au volume total soit très

importante. Dans la distribution en nombre, l'impact de ces grosses gouttes est beaucoup plus faible. C'est pourquoi les premières DTG en nombre n'ont pas été éliminées des données.

Le volume total des gouttes est quasiment constant d'un essai à l'autre car la fraction de phase fondue dispersée est identique pour tous les essais. La valeur moyenne du volume total échantillonné pendant la mesure est de $3,8 \times 10^8 \mu\text{m}^3$ et sa variation relative est inférieure à 5% d'un essai à un autre. Ceci prouve que malgré les différents débits de circulation appliqués d'un essai à l'autre, la méthode de mesure par analyse d'images est indépendante des caractéristiques de mouvement de flux dans la zone d'analyse et n'est fonction que de la concentration volumique de phase dispersée.

Notons enfin que la fraction volumique analysée de la phase dispersée liquide nécessaire pour la détermination de la DTG est de 0,016% et 0,008% respectivement pour les réacteurs de 1 litre et de 2 litres. Cette fraction volumique est constituée de plusieurs milliers de gouttes (2000 à 11000 gouttes environ) ce qui est suffisant pour l'établissement d'une DTG. La mesure *in situ* employée permet d'obtenir une représentation quantitative de l'ensemble de la phase dispersée, malgré une fraction volumique analysée qui demeure très faible.

2)- Évaluation du taux d'erreur de détection des gouttes

Malgré l'ajustement des paramètres d'analyse d'images, une interprétation erronée demeure sur une faible partie de gouttes visualisées sur les images. Cela se produit lorsque plus de deux gouttes concentriques se superposent dans les images, ou lorsque certaines bulles d'air sont comptées comme des gouttes d'huile (voir quelques exemples dans la figure 2.11 ci-dessous).

Sur les essais AK24 et AK36 réalisés respectivement avec une hélice à grandes pales minces et avec une turbine de Rushton, le résultat de l'analyse d'images a été vérifié visuellement sur chaque image sélectionnée dans toutes les séquences vidéo enregistrées. Un taux d'erreurs a été défini comme le nombre relatif de gouttes sélectionnées par erreur et/ou mesurées de manière erronée. Ce taux d'erreur varie de 2,6% à 5,6% pour une séquence vidéo, sa valeur moyenne est d'environ 3,9%, ceci quel que soit l'agitateur utilisé. La nature de l'agitateur n'influe pas significativement sur ce taux d'erreurs, puisque le mouvement d'écoulement dans la zone d'analyse servant à visualiser le mouvement des gouttes est similaire.

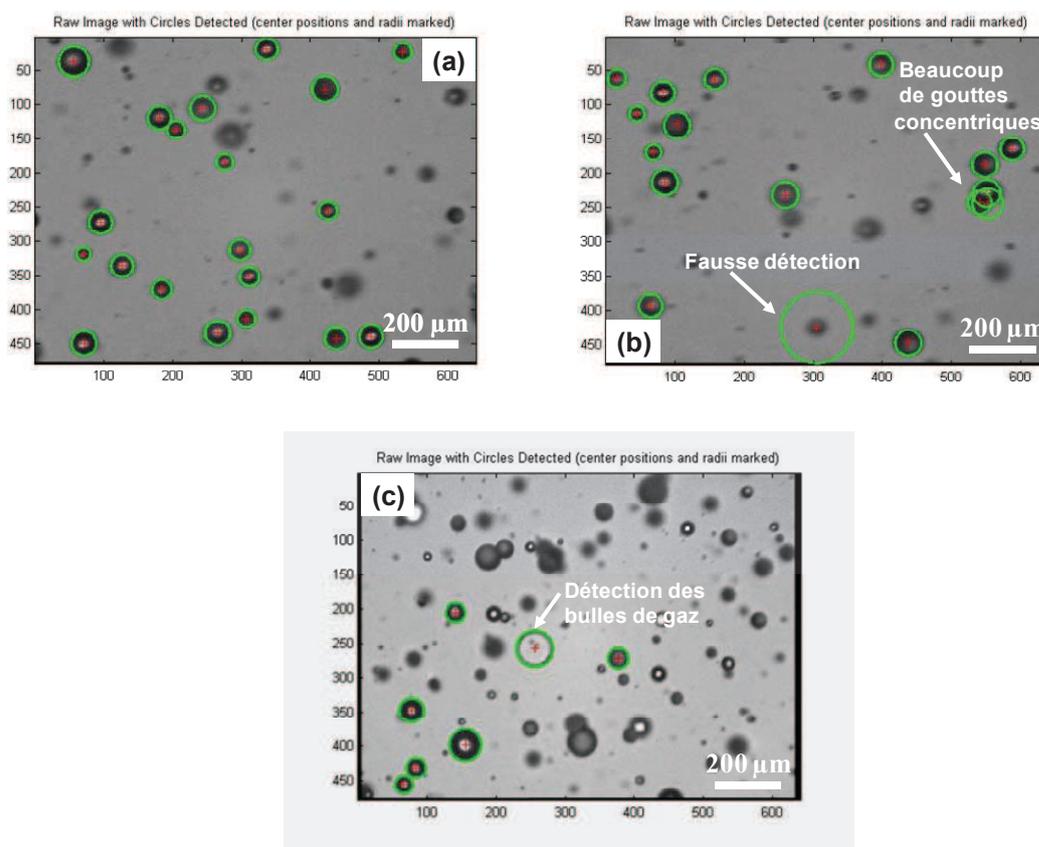


Figure 2.11- Différents cas de détection des gouttes (a) aucune erreur (b) les erreurs provenant d'une détection erronée et avec plusieurs gouttes concentriques (c) la détection d'une bulle présente dans le milieu

3)- Évaluation de la précision sur la mesure du diamètre

Une autre incertitude peut provenir de l'évaluation du diamètre des gouttes. Différents essais réalisés ont montré que l'erreur de mesure du diamètre est tout au plus deux pixels. Avec une résolution de 2,0 μm par pixel, l'erreur absolue maximale est donc de 4,0 μm. Il est alors possible de calculer l'erreur relative maximale sur le diamètre moyen en nombre moyen pour chaque DTG. Pour les DTG calculées de l'essai AK24, l'erreur relative maximale sur le diamètre varie de 7,1% à 12,5% avec une valeur moyenne de 10,3%. Cette précision relative de la mesure de diamètre avec cette technique de mesure *in situ* est considérée comme satisfaisante, car d'autres techniques *in situ* utilisées pour mesurer l'évolution des distributions de taille des systèmes de gouttes liquide/liquide sont encore en débat [Maaß 2010]

4)- Évaluation de la précision de la mesure de la DTG sur des sphères calibrées

Une suspension de microsphères de polystyrène de taille calibrée utilisée pour l'étalonnage d'une mesure granulométrique par diffraction laser a été choisie pour évaluer la

précision sur la mesure de DTG de notre technique. Ces microsphères ont un diamètre moyen de $39,6 \mu\text{m}$ avec un écart type de $1,5 \mu\text{m}$. Le diamètre moyen est de l'ordre des tailles moyennes rencontrées dans cette étude d'émulsification. Cette suspension est dispersée dans l'eau sous agitation dans le réacteur à température ambiante. Il n'était pas possible de mettre la suspension à la température d'émulsification de 70°C , en raison de l'agrégation des microsphères à cette température. Une séquence vidéo est enregistrée et les images sont automatiquement analysées avec un protocole identique de traitement, en particulier avec les paramètres ajustés pour la mesure de la taille des gouttes.

La figure 2.12 présente une image enregistrée brute puis traitée et l'histogramme de la distribution du diamètre des microsphères mesurée sur l'ensemble des images retenues. La taille moyenne et l'écart-type en nombre calculés sont de $39,5$ et $2,6 \mu\text{m}$ respectivement. Ces résultats sont proches des caractéristiques des microsphères calibrées. Le même jeu de paramètres optimisés de traitement d'image sera conservé pour toute l'étude de l'émulsification.

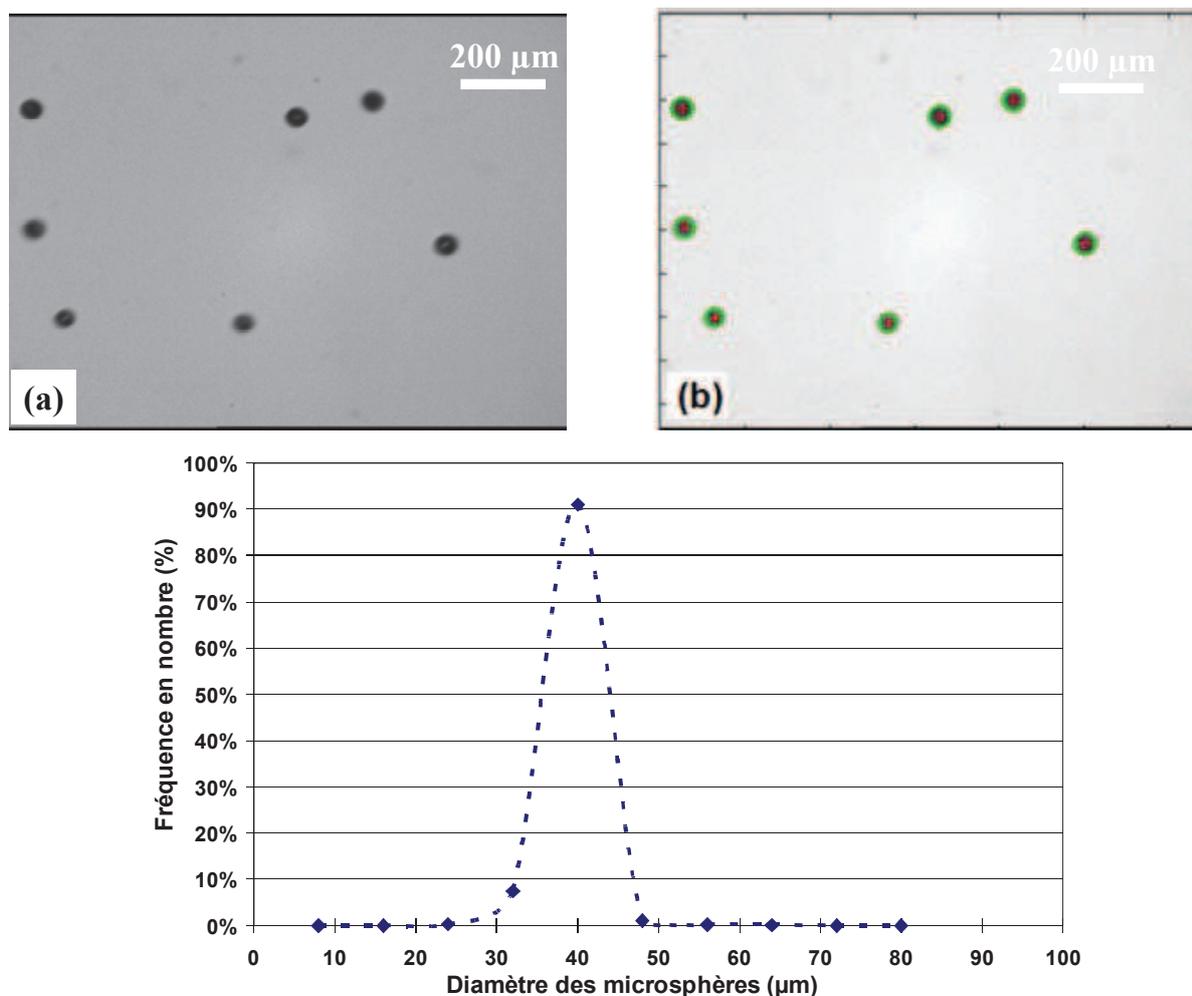
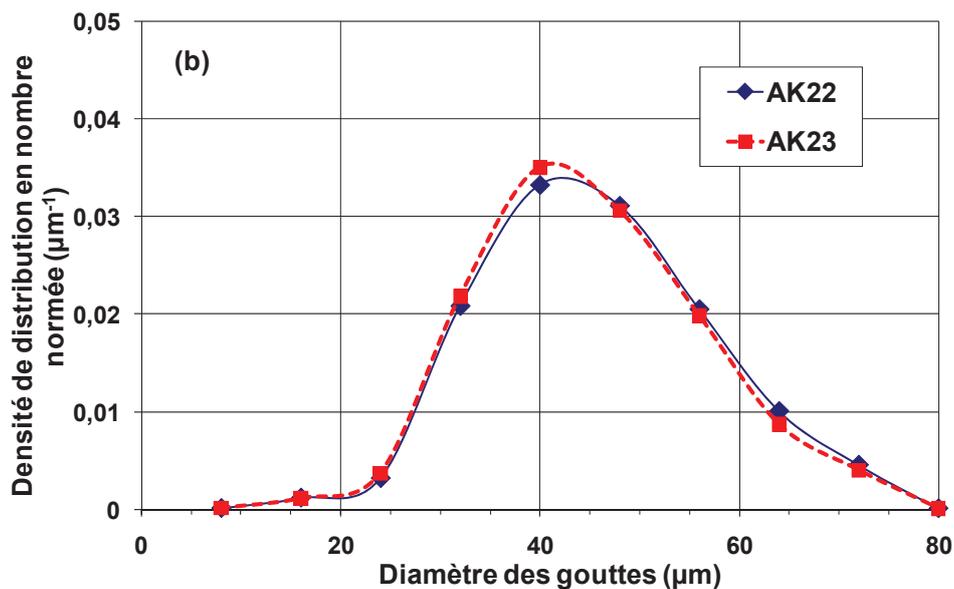
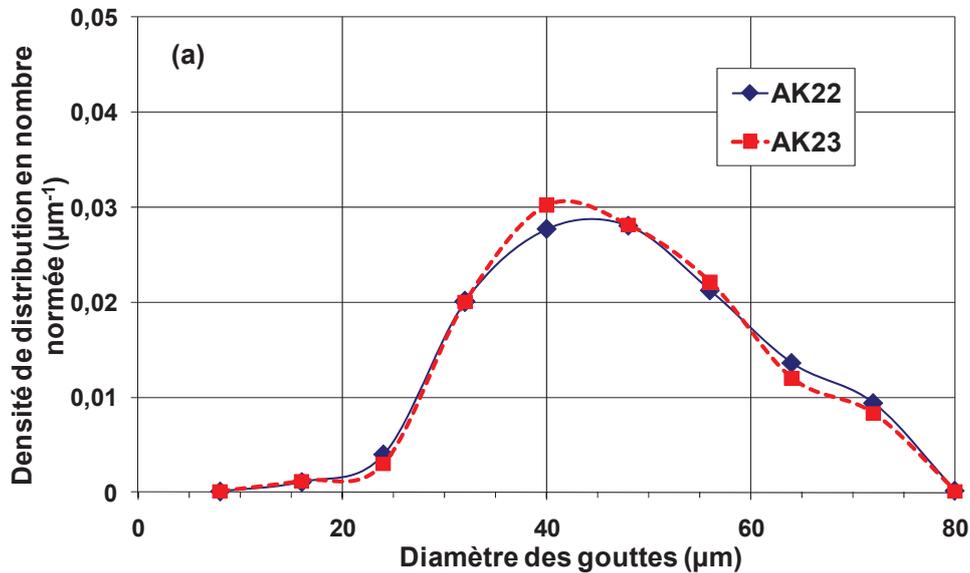


Figure 2.12- La mesure du diamètre des microsphères (a) image de microsphères sous observation (taille de l'image : $1300\mu\text{m}$ par $960\mu\text{m}$); (b) microsphères détectées ; (c) histogramme de fréquence en nombre du diamètre des microsphères mesurées.

5)- Estimation de la reproductibilité d'une opération d'émulsification

L'évaluation de la reproductibilité d'une opération d'émulsification et de la mesure de la DTG a été réalisée en comparant les DTG obtenues pour deux essais d'émulsification dans un réacteur équipé d'une hélice à grandes pales minces (AK22 et AK23) menés dans des conditions identiques (cf. figure 2.13). Aux premiers moments de l'émulsification (10 minutes), l'écart relatif moyen entre chaque classe de diamètre entre les deux essais est d'environ 7%. Il baisse progressivement jusqu'à 3% avec la durée de l'émulsification jusqu'à ce qu'une distribution stable soit atteinte. La procédure d'émulsification et la mesure de la taille des gouttes sont alors considérées comme suffisamment reproductibles pour la suite de l'étude.



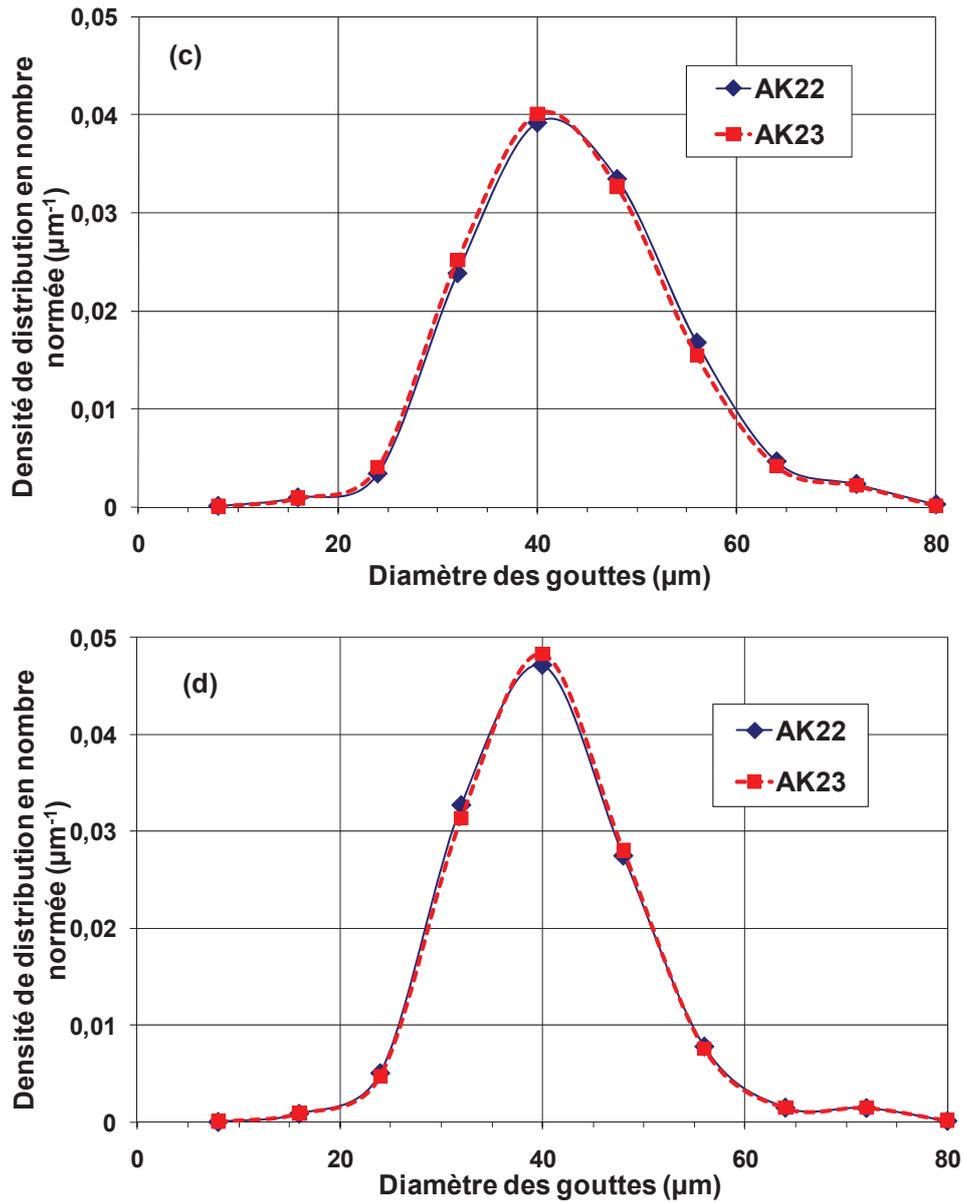


Figure 2.13- La reproductibilité de la mesure de la DTG pour les essais AK22 et AK23 agités avec une hélice à pales minces et réalisés avec les mêmes conditions opératoires (a) 20 minutes; (b) 40 minutes; (c) 80 minutes; (d) 180 minutes

5- Observation et suivi de la cristallisation en milieu stagnant

5-1- Mise au point du Protocole expérimental

Deux protocoles opératoires ont été développés selon la taille des gouttes observées.

Le premier protocole développé par X. Cosson [Cosson 2008] a pour objectif d'observer des gouttes dans une solution aqueuse en l'absence d'émulsifiant. Pour stabiliser la goutte en un lieu précis de la cellule afin que l'observation puisse être menée sur une longue durée (une dizaine de minutes), un gel aqueux à base d'agarose est utilisé. L'agarose a été choisi car c'est un viscosifiant dont les interactions physicochimiques avec les huiles sont considérées comme négligeables. La première étape consiste à déposer au fond de la cellule des petits cristaux d'EGDS obtenus par refroidissement d'EGDS fondu sur une aiguille. Puis le gel est préparé par dissolution d'agarose dans de l'eau à 80°C. Il est introduit dans la cellule thermostatée à 70°C. La convection générée par une chauffe au delà de 60°C permet de disperser les cristaux d'EGDS qui fondent progressivement. Une émulsion stable de gouttes (taille environ de 100 à 500 μm) est obtenue. La taille des gouttes n'est donc pas maîtrisée par une agitation mécanique. La température de la cellule est alors abaissée rapidement à une température inférieure au point de fusion de l'EGDS puis est maintenue constante. L'objectif optique employé est X5 en raison des tailles de gouttes de quelques centaines de micromètres.

Le second protocole a pour objectif d'observer quelques gouttes isolées obtenues au préalable par une émulsification en réacteur agité et stabilisées par l'émulsifiant. Cette fois-ci, la taille des gouttes est maîtrisée et correspond à celles du procédé de cristallisation en émulsion. Une solution aqueuse contenant 1% d'agarose est préparée à 80°C dans un bécher puis est refroidie à 5°C entraînant la gélification du milieu. Une tranche de gel de 0,5 cm^2 est coupée et placée au fond de la cellule d'observation. Ce dernier est ensuite chauffé à 65°C et quelques millilitres de l'émulsion stabilisée à 70°C sous agitation sont échantillonnés dans le réacteur avec une pipette thermostatée. Quelques gouttes d'émulsion sont alors introduites sur la partie supérieure de la pièce de gel d'agarose dans le flacon et restent immobiles sur la surface du gel. En raison des tailles de quelques dizaines de micromètres, c'est l'objectif 50X qui est utilisé. Tout au plus deux gouttes sont visualisées simultanément sur l'image (cf. figure 2.14). Ensuite, des acquisitions d'images sont effectuées périodiquement à une fréquence de quelques minutes à plusieurs heures selon les conditions de refroidissement thermique appliquées et selon la taille de la goutte.

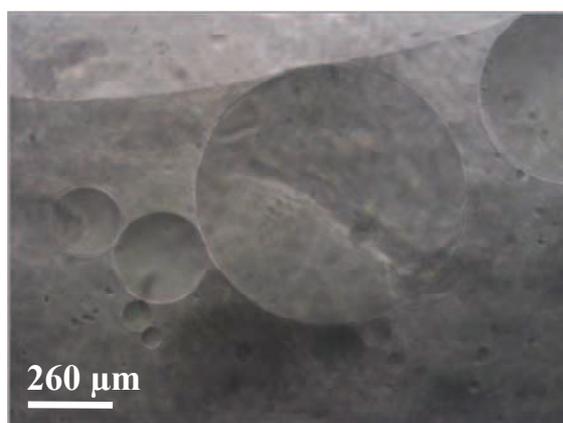
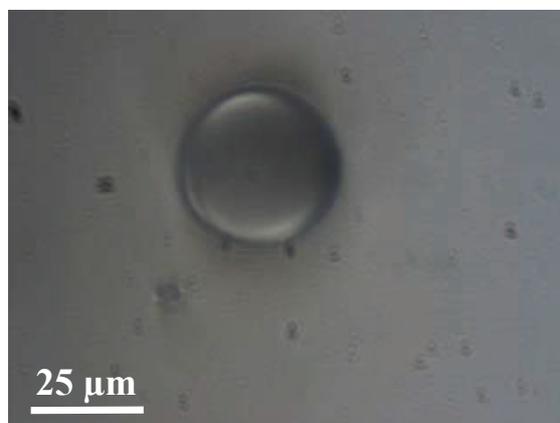


Figure 2.14- (a) Goutte 630 μm objectif X5;



(b) Goutte 42 μm objectif X50

5-2- Conditions opératoires et paramètre étudié

Les observations sans tensioactif (gouttes directement obtenue par fusion dans une solution d'agarose) étaient préliminaires car elles permettaient de prendre en main l'appareillage, d'évaluer les conditions opératoires permettant l'introduction d'une émulsion de gouttes plus petites et d'observer pour la première fois la nucléation primaire et la croissance dans la goutte. Seul un essai est retenu et présenté en chapitre IV.

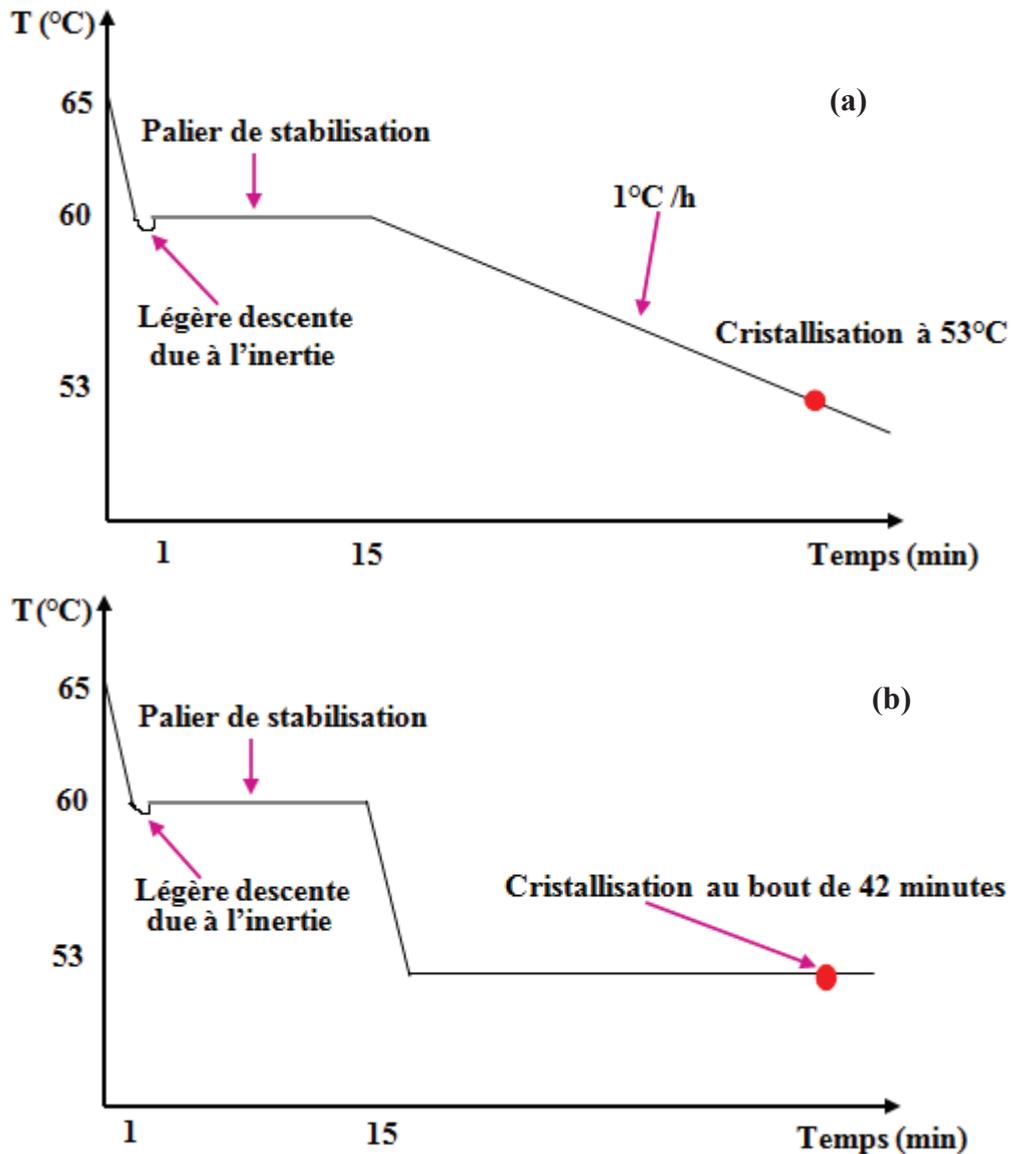


Figure 2.15- a, b) : Conditions thermiques appliquées à la goutte en cristallisation en milieu stagnant

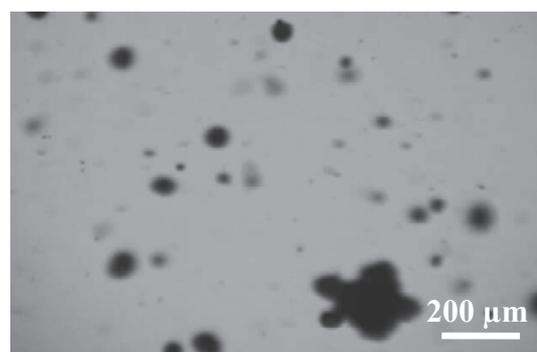
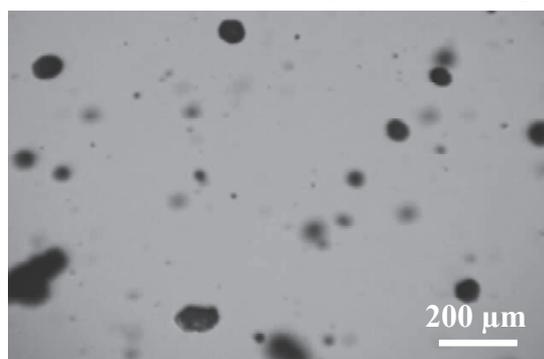
Différents profils de refroidissement ont été appliqués sur l'émulsion préparée en réacteur agité et déposée à 65°C sur le gel d'agarose. Dans les deux cas, la cellule est rapidement refroidit à 60°C ce qui correspond au point de fusion de l'EGDS. Le premier profil consiste à refroidir continument à 1°C/h le milieu, ce qui revient à accroître constamment le degré de surfusion de la phase fondue (cf. figure 2.15-a). Le second profil thermique est un refroidissement rapide (en 2 minutes) de l'émulsion jusqu'à une température donnée (53 ou 54°C), puis un palier isotherme est appliqué pendant plusieurs heures comme l'illustre la figure 2.15-b. Dans ce second cas, le niveau de surfusion est constant au cours du temps.

6- Observation et suivi de la cristallisation en émulsion en réacteur agité

6-1- Comparatif des observations avec la sonde EZ Probe D25 L1200[®] et la sonde EZ Probe D25 L200[®]

Les premières observations *in situ* de la cristallisation de gouttes en réacteur agité ont été menées au moyen de la sonde EZ Probe D25 L1200[®]. L'essai discuté dans cette section correspond au refroidissement d'une émulsion obtenue dans un réacteur équipé de turbine Rushton, avec une puissance spécifique d'agitation de 0,5 W.kg⁻¹ et un ratio émulsifiant / EGDS de 0,1. La figure 2.16 montre quelques unes des images des particules solidifiées obtenues à 38°C.

Avec le facteur de grossissement de cette sonde EZ Probe D25 L1200[®], la discrimination entre les particules et les gouttes n'est pas possible avec certitude, ce qui empêche la mesure conjointe des distributions de taille de gouttes DTG et de particules DTP. C'est pourquoi la mise au point au laboratoire d'une deuxième sonde vidéo plus performante en termes de résolution optique a été engagée et réalisée par J.M. Galvan et A. Rivoire.



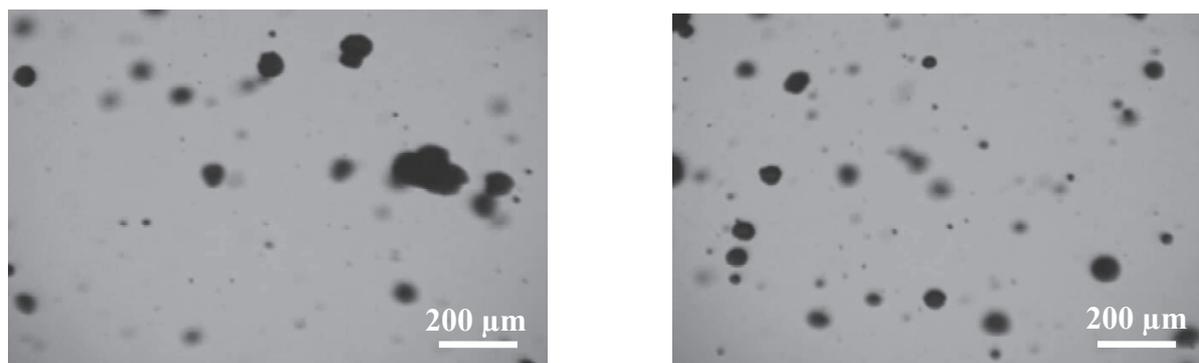


Figure 2.16- Observation de la cristallisation avec la sonde EZ Probe D25 L1200 : particules à 38°C

La nouvelle sonde à fort grossissement nous permet d'avoir un champ d'observation plus réduit : on passe de 1280 X 960 μm à 220 X 176 μm comme le montre la figure 2.17 sur une émulsion observée par l'une ou l'autre sonde.

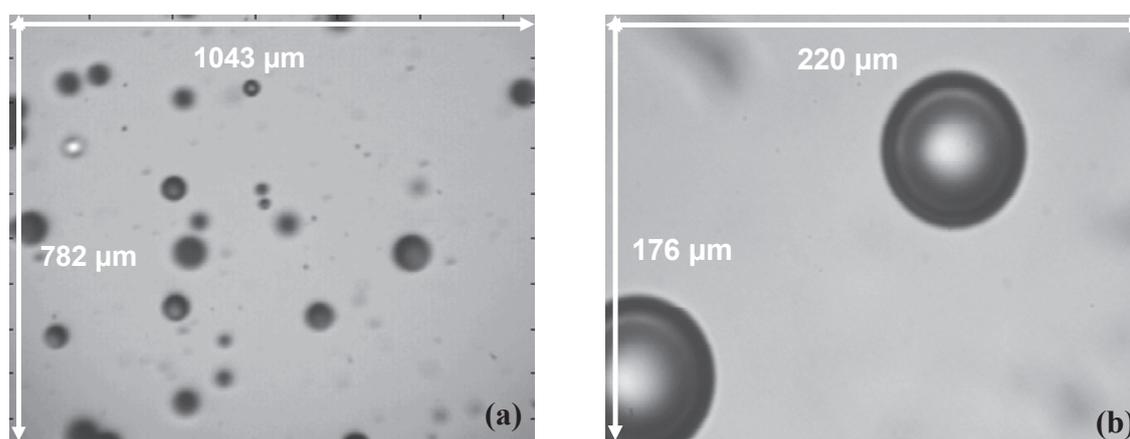


Figure 2.17- Zones de visualisation des deux sondes vidéo (a) EZ Probe D25 L1200 (b) EZ Probe D25 L200

Seule la sonde EZProbe D25 L200 sera utilisée par la suite pour suivre la cristallisation dans les gouttes. Chaque image ne contient que quelques gouttes ou cristaux comme le montre la figure 2.18. Il est facile de discriminer à l'œil nu les gouttes liquides des particules solides puisque les premières ont un faciès sphérique avec un point blanc au milieu correspondant au flash d'éclairage de la LED, les seconds sont plus sombres avec un faciès dont le contour n'est pas rigoureusement circulaire. Il est ainsi possible de distinguer des cristaux de taille d'au minimum 8 μm au sein de gouttes de quelques dizaines de μm de diamètre. En revanche il n'est pas possible d'employer la procédure automatique d'analyse d'images car elle n'a pas été adaptée pour distinguer les particules des gouttes.

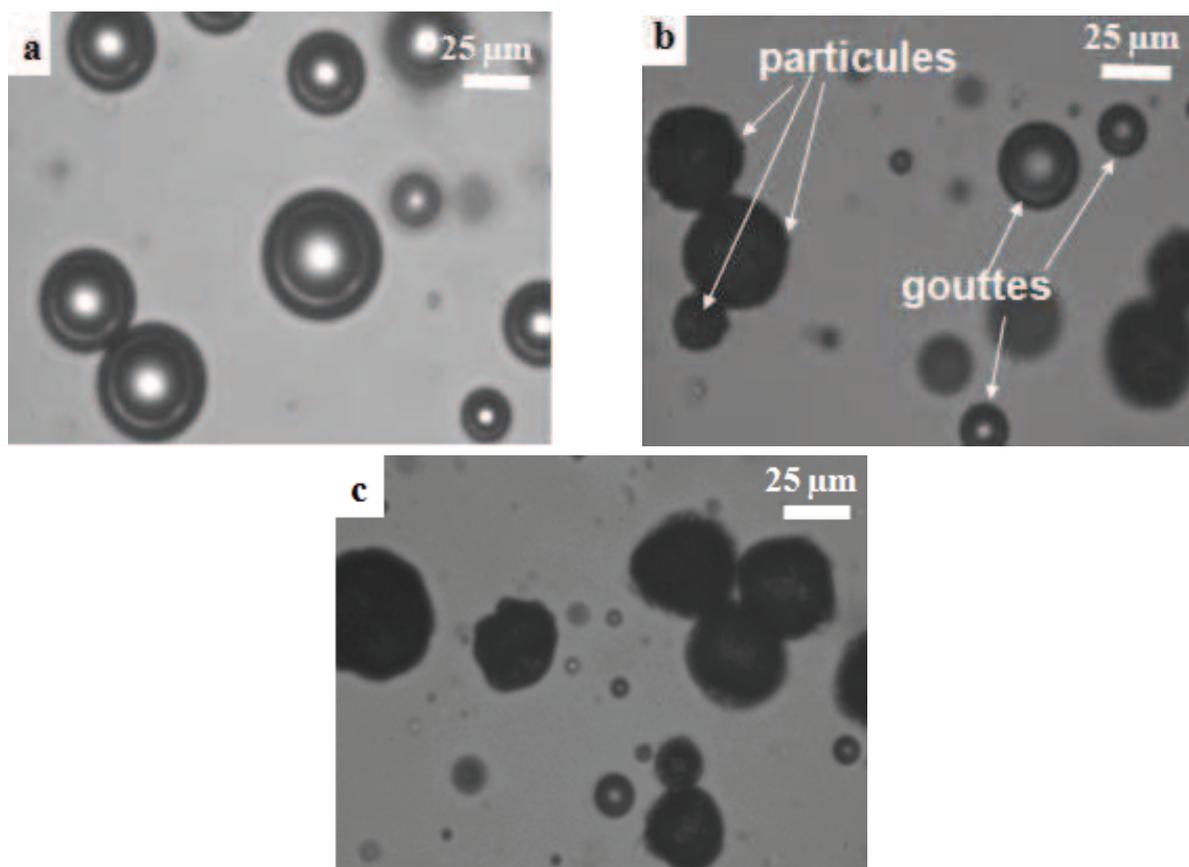


Figure 2.18- Images capturées pendant le profil de refroidissement avec un espace de visualisation optique de $220 \times 176 \mu\text{m}^2$. a) $T = 53,5^\circ\text{C}$ (gouttes seulement); b) $T = 50,8^\circ\text{C}$ (gouttes et particules); c) $T = 39,2^\circ\text{C}$ (particules principalement)

6-2- Protocole expérimental de cristallisation en émulsion

Le protocole consiste à refroidir l'émulsion d'EGDS préalablement stabilisée à 70°C et dont les caractéristiques sont bien définies. Pour un premier essai avec la sonde EZ ProbeD25 L200[®] l'émulsion à 0,2% massique d'EGDS a été observée (cf. figure 2.19a et b). On constate que peu de gouttes passent devant la fenêtre d'observation et que, par la suite, on a une faible probabilité d'observation des gouttes et des particules générées après le refroidissement si on réalise ces essais à cette concentration en phase huileuse.

Une augmentation de la concentration en EGDS est donc nécessaire pour la poursuite de l'étude. Un essai dans les mêmes conditions d'agitation est réalisé avec des concentrations croissantes en EGDS de 0,5 puis de 1% en masse (cf. figure 2.19 c, d et e, f respectivement). On conclut que pour une concentration massique de 1% en phase dispersée, la probabilité d'observation est meilleure sans que le champ de visualisation ne soit trop encombré. Désormais, tous les essais de cristallisation se feront à 1% massique d'EGDS. L'impact de cet

accroissement en phase huileuse n'a pas modifié fortement la distribution en taille de gouttes. Nous veillerons que la distribution huile dans eau soit bien stabilisée au préalable de la cristallisation.

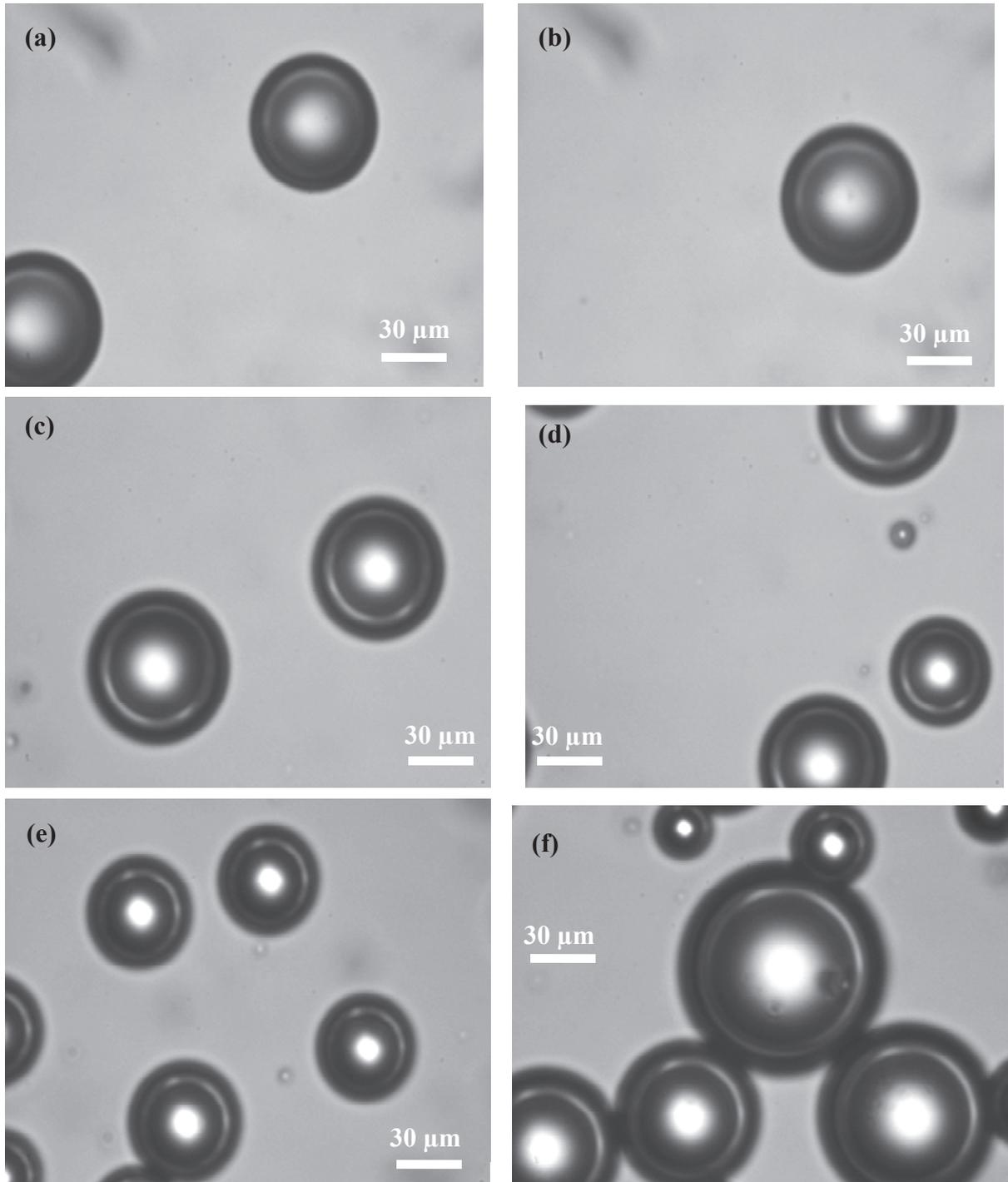


Figure 2.19- Images capturées à 70°C après 2h d'émulsification à une puissance spécifique de 0,2 W.Kg-1 pour les gouttes d'EGDS à une concentration massique de 0,2% (a et b) ; 0,5% (c et d) et 1% (e et f)

Après avoir obtenu une émulsion stabilisée à 70°C, selon le protocole décrit au paragraphe 2-3, la température est rapidement réduite à 60°C, stabilisée pendant 15 minutes. Le milieu est toujours constitué uniquement d'une émulsion huile dans eau.

Deux profils de refroidissement sont alors appliqués :

- un profil de refroidissement constant de 1°C/h est appliqué jusqu'à atteindre 35°C ou 30°C suivi d'un palier isotherme à cette température,
- un refroidissement rapide en (15-30) minutes (refroidissement le plus rapide possible permis par le dispositif expérimental) jusqu'à une température de 55, 53 ou 50°C puis un palier isotherme.

Lorsque les gouttes sont quasiment absentes des images recueillies par la sonde *in situ*, des échantillons de la suspension finale sont recueillis sous agitation. Après, on dépose quelques mL de la suspension finale sur du papier filtre, les particules sont ainsi séchées à température ambiante et sont observées ensuite par microscopie électronique à balayage.

6-3- Conditions opératoires et paramètres étudiés

L'influence du degré de surfusion, du profil de refroidissement et du ratio massique du tensioactif/huile sur le temps d'induction et sur l'évolution de la DTP au cours du temps a été évaluée.

L'ensemble des conditions opératoires de tous les essais est résumé dans le tableau 2.5 suivant. L'essai de référence de ce programme expérimental a été doublé (essais AK68 et AK70)

Essai	% massique EGDS	TA/EGDS	Puissance spécifique (W/K.g)	Temps d'émulsification à 70°C	Rampe	Paramètre variant
AK68	1	0,5	0,2	3h	1°C/h de 70 à 30°C	Référence
AK70	1	0,5	0,2	3h	1°C/h de 70 à 30°C	Référence
AK69	1	0,02	0,2	24h	10°C/h de 70 à 60°C puis 1°C/h de 60 à 30°C	25 fois moins de TA
AK72	1	0,02	0,2	8h	10°C/h de 70 à 60°C puis 1°C/h de 60 à 53°C puis palier à 53°C	Profil de refroidissement: palier à 53°C
AK73	1	0,001	0,2	24h	10°C/h de 70 à 60°C puis 1°C/h de 60 à 30°C	moins de TA (couvrir la surface des gouttes d'huile)
AK74	1	0,005	0,2	29h		
AK75	1	0,02	0,2	8h	20°C/1h30 de 70 à 50°C puis palier à 50°C	Profil de refroidissement: palier à 50°C
AK76	1	0,02	0,5	5h	1°C/h de 70 à 30°C	Puissance d'agitation
AK77 SBT1	1	0,02	0,5	7h	palier à 52°C	Profil de refroidissement: palier à 52°C
AK78 SBT2	1	0,02	0,5	7h	palier à 54°C	Profil de refroidissement: palier à 54°C

Tableau 2.5- Conditions opératoires des essais de cristallisation

6-4- Traitement des images et mesure simultanée des tailles

En raison de la présence simultanée de gouttes et de cristaux, l'analyse d'images ne peut pas être effectuée par le traitement automatique d'image utilisé pour mesurer la DTG au cours de l'émulsification. Celle-ci est réalisée en temps différée et nécessite la présence d'un opérateur. Pour limiter la quantité de données d'images recueillies, il a été préférable d'enregistrer des images avec une période de 10 secondes plutôt que d'enregistrer des séquences à des temps fixés au préalable, pour être certain d'enregistrer les premières nucléations et pour suivre régulièrement la cristallisation des gouttes au cours du temps.

Régulièrement une séquence de 150 images couvrant une durée de 30 minutes (et un refroidissement de $0,5^{\circ}\text{C}$ de part et d'autre de la température choisie si le protocole est mené avec rampe de température de $1^{\circ}\text{C}/\text{h}$) est sélectionnée. Grâce à l'utilisation d'un logiciel de traitement et d'analyse d'images (ImageJ[®]), chaque élément (gouttes ou particules) de l'image est sélectionné afin de mesurer son diamètre, en rejetant les éléments se chevauchant et les éléments liés aux bords de l'image comme mentionné à la figure 2.20. Environ 400 éléments sont sélectionnés pour constituer la distribution granulométrique de chaque population de gouttes et des particules. C'est le nombre minimal requis pour assurer un échantillonnage correct d'une population d'éléments discrets [Brown 2004].

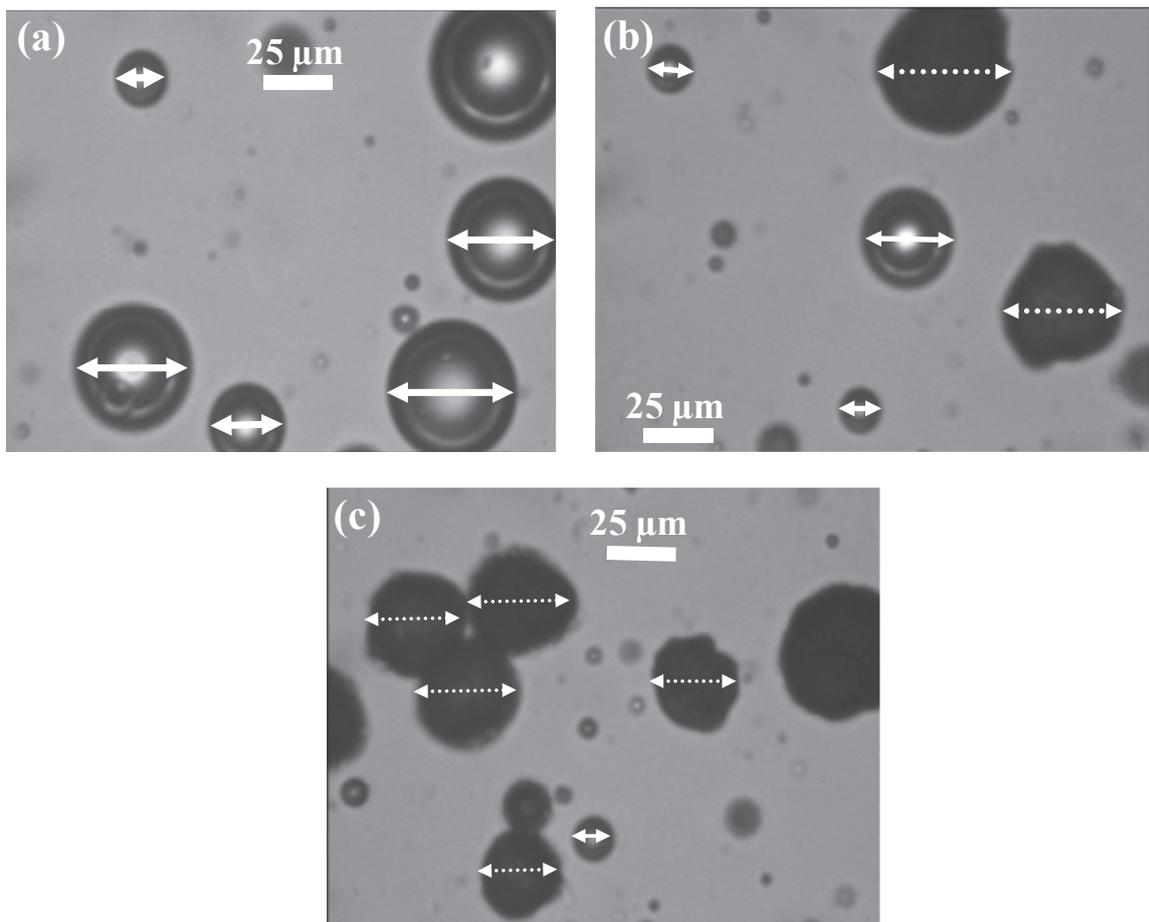


Figure 2.20- Exemples de mesure du diamètre sur les gouttes (flèche pleine) et les particules (flèche en pointillés)

6-5- Granulométrie des gouttes et des particules au cours de la cristallisation

A partir des données recueillies, les diamètres moyens en nombre ($d_{m,G}$ et $d_{m,P}$), les écarts types en nombre (σ_G et σ_P) et les coefficients de variation (CV_G et CV_P) sont calculés pour les deux populations de gouttes et particules respectivement.

Les effectifs mesurés pour chaque population de gouttes ou de particules ne sont que de quelques centaines d'éléments. Une représentation de la distribution au moyen de classes n'est pas toujours possible, car parfois les effectifs de certaines classes sont trop peu importants pour être significatifs. Nous avons préféré ajuster une distribution normale pour chaque distribution de gouttes et de cristaux afin de pouvoir tracer leur fonction de densité de population. En effet, l'étude précédente d'émulsification [Khalil 2010] a montré que la distribution des gouttelettes de taille stabilisée (DTG) obtenue à l'issue de l'étape d'émulsification peut être correctement représentée par une fonction de distribution normale. Ainsi, avec l'hypothèse que la distribution granulométrique des particules DTP provient de la cristallisation de la DTG sans une agglomération trop importante entre particules et entre gouttes et particules, on a choisi de décrire la DTP au moyen d'une fonction de distribution normale. Les fonctions normalisées de densité en nombre qui suivent une loi normale pour les gouttes $f_{N,G}$ et les particules $f_{N,P}$ sont obtenus comme suit [Mersmann 2001] :

$$f_{N,G}(d_G; d_{m,G}; \sigma_G) = \frac{1}{\sigma_G \sqrt{2\Pi}} \exp\left[-\frac{(d_G - d_{m,G})^2}{2\sigma_G^2}\right] \quad (98)$$

$$f_{N,P}(d_P; d_{m,P}; \sigma_P) = \frac{1}{\sigma_P \sqrt{2\Pi}} \exp\left[-\frac{(d_P - d_{m,P})^2}{2\sigma_P^2}\right] \quad (99)$$

Les distributions cumulatives en nombre des gouttes $FC_{N,G}$ et des particules $FC_{N,P}$ sont définies comme les intégrales des fonctions de densité en nombre comme suit :

$$FC_{N,G}(d_G) = \int_0^{d_G} f_{N,G}(d_G) \cdot dd_G \quad (100)$$

$$FC_{N,P}(d_P) = \int_0^{d_P} f_{N,P}(d_P) \cdot dd_P \quad (101)$$

Pour prendre en compte l'importance relative de l'effectif total $N_{T,P}$ de la population de particules qui s'accroît vis-à-vis de l'effectif total $N_{T,G}$ de la population de gouttes qui décroît, les valeurs des fonctions normées seront pondérées comme suit :

$$f_{N,G}^{pondérée}(d_G) = f_{N,G}(d_G) \times \frac{N_{T,G}}{N_{T,G} + N_{T,P}} \quad (102)$$

$$f_{N,P}^{pondérée}(d_P) = f_{N,P}(d_P) \times \frac{N_{T,P}}{N_{T,G} + N_{T,P}} \quad (103)$$

La somme des deux fonctions pondérées est égale à l'unité.

D'autres diamètres spécifiques sont également obtenus à partir des distributions cumulées en nombre. Le diamètre $d_{10,G}$ ($d_{10,P}$) est le diamètre équivalent pour lequel 10% du nombre de gouttes (particules) est inférieur à $d_{10,G}$ ($d_{10,P}$). La définition de $d_{90,G}$ ($d_{90,P}$) est similaire pour 90% du nombre de gouttes (particules). Ils sont obtenus comme suit:

$$FC_{N,G}(d_{10,G}) = \int_0^{d_{10,G}} f_{N,G}(d_G) \cdot dd_G = 0,1 \quad (104)$$

$$FC_{N,G}(d_{90,G}) = \int_0^{d_{90,G}} f_{N,G}(d_G) \cdot dd_G = 0,9 \quad (105)$$

$$FC_{N,P}(d_{10,P}) = \int_0^{d_{10,P}} f_{N,P}(d_P) \cdot dd_P = 0,1 \quad (106)$$

$$FC_{N,P}(d_{90,P}) = \int_0^{d_{90,P}} f_{N,P}(d_P) \cdot dd_P = 0,9 \quad (107)$$

Enfin en supposant une forme sphérique des gouttes et des particules, les fractions cristallisées de gouttes en nombre (FC_N) et en volume (FC_V) seront calculées comme suit :

$$FC_N = \frac{N_{T,P}}{N_{T,G} + N_{T,P}} \quad (108)$$

$$FC_V = \frac{V_{T,P}}{V_{T,G} + V_{T,P}} \quad (109)$$

où $N_{T,G}$ et $N_{T,P}$ sont le nombre total des gouttes et des particules mesurées ; et $V_{T,G}$ and $V_{T,P}$ le volume total des gouttes et des particules respectivement.

Tous ces calculs ont été effectués pour chaque suivi de tailles de gouttes et de particules cristallisées.

7- Traitement des mesures granulométriques – Calcul de fréquence de nucléation primaire

Des méthodes de calcul ont été proposées dans la littérature (rappelées au Chapitre I – paragraphe 2-5-2) permettant de calculer la fréquence de nucléation primaire à partir de l'évolution temporelle de la fraction cristallisées de gouttes, dans les cas d'émulsions monodisperse et polydisperse. Les essais expérimentaux à considérer seront ceux pour lequel la cristallisation est menée de manière isotherme.

Dans cette étude, c'est la cristallisation d'une émulsion polydisperse qui est observée car c'est le cas le plus fréquent industriellement. Les deux méthodes peuvent être appliquées :

- Méthode proposée par Kashchiev et al. (1998) : elle repose sur l'évolution de la fraction cristallisée totale (quelles que soit les tailles des gouttes). Cette méthode peut donc être directement appliquée à nos mesures car la fraction cristallisée de gouttes est calculée pour chaque essai (cf. paragraphe 6-5)
- Méthode reposant sur une distribution monodisperse de taille de gouttes (Walton 1969) : il est possible de « découper » la distribution polydisperse en autant de populations monodisperses que de tailles de gouttes, car les gouttes se comportent indépendamment les une des autres dans le réacteur de cristallisation, en raison de la faible fréquence de collision (fraction volumique faible de phase liquide dispersée). La méthode peut alors être appliquée à chaque taille dès lors que la fraction non cristallisée pour chaque taille est connue. Ceci est devenu désormais possible par la mesure de la totalité de la DTG au moyen du capteur vidéo *in situ*.

7-1- Obtention de la fréquence de nucléation primaire à partir de la fraction cristallisée totale

La première donnée expérimentale nécessaire est la DTG de l'émulsion stabilisée avant cristallisation. La DTG expérimentale est représentée par la loi suivante :

$$f_{N,G}(d_G; d_{m,G}; \sigma_G) = \frac{1}{\sigma_G \sqrt{2\Pi}} \exp\left[-\frac{(d_G - d_{m,G})^2}{2\sigma_G^2}\right] \quad (110)$$

Pour appliquer la méthode proposée par Kashchiev et al. (1998), la distribution expérimentale doit être représentée par l'équation suivante :

$$Z(d_G) = Z(d_{G,\max}) \cdot \left(\frac{d_G}{d_{G,\max}}\right)^a \cdot \exp\left\{-\left(\frac{a}{b}\right)\left[\left(\frac{d_G}{d_{G,\max}}\right)^b - 1\right]\right\} \quad (111)$$

Le diamètre $d_{G,\max}$ correspond au diamètre moyen de la distribution gaussienne $d_{m,G}$. Il convient d'ajuster la valeur du paramètre « a » en prenant une valeur de « b » égale à 2 ou à 3 afin que $Z(d_G) = f_{N,G}(d_G; d_{m,G}; \sigma_G)$.

La seconde donnée expérimentale à utiliser est la fraction cristallisée de gouttes $FC_N(t)$ qui est obtenue à partir des mesures de granulométrie. $FC_N(t)$ est alors comparée aux valeurs $N_p/N_0(t)$ calculées au moyen des expressions (76) à (78) (cf. chapitre 1). L'ajustement des valeurs calculées aux valeurs expérimentales s'effectue en optimisant la fréquence de nucléation primaire $j_{1,v}(d_{G,\max})$ ou $j_{1,s}(d_{G,\max})$ selon le modèle volumique ou surfacique choisi.

Enfin les valeurs de la fréquence de nucléation primaire volumique $J_{1,V}$ et surfacique $J_{1,S}$ sont calculées (cf. expressions (79) et (80)) et on vérifie a posteriori au moyen des expressions (81) et (82) que l'hypothèse d'une nucléation mononucléaire par goutte est raisonnable.

7-2- Obtention de la fréquence de nucléation primaire à partir de la fraction non cristallisée pour chaque taille

On définit les deux variables suivantes :

- $N_G(d_G, t)$: nombre de gouttes de taille d_G mesurées à l'instant t .
- $N_{T,G}(t)$: nombre total de gouttes de la DTG mesurées à l'instant t .

Il est possible de relier $N_G(d_G, t)$ à la fonction de densité de population de goutte $f_{N,G}(d_G, t)$ par :

$$N_G(d_G, t) = \int_{d_G}^{d_G+dd_G} N_{T,G}(t) \cdot f_{N,G}(d_G, t) \cdot dd_G \quad (112)$$

La fraction de gouttes encore non cristallisées à l'instant t vis-à-vis l'instant initial s'écrit :

$$\frac{N_G(d_G, t)}{N_G(d_G, 0)} = \frac{\int_{d_G}^{d_G+dd_G} N_{T,G}(t) \cdot f_{N,G}(d_G, t) \cdot dd_G}{\int_{d_G}^{d_G+dd_G} N_{T,G}(0) \cdot f_{N,G}(d_G, 0) \cdot dd_G} \quad (113)$$

Sachant que le nombre total de gouttes $N_{T,G}(t)$ est indépendant de la classe granulométrique, on peut approximer la valeur de $N_G(d_G, t)$ sur une classe de largeur Δd_G par :

$$N_G(d_G, t) \approx N_{T,G}(t) \cdot f_{N,G}(d_G, t) \cdot \Delta d_G \quad (114)$$

Et par analogie à l'instant initial :

$$N_G(d_G, 0) \approx N_{T,G}(0) \cdot f_{N,G}(d_G, 0) \cdot \Delta d_G \quad (115)$$

Pratiquement la fraction de gouttes non cristallisées de diamètre d_G à l'instant t exprimées en nombre $FG_N(d_G, t)$ se calcule au moyen de l'expression suivante :

$$FG_N(d_G, t) = \frac{N_G(d_G, t)}{N_G(d_G, 0)} \approx \frac{N_{T,G}(t) \cdot f_{N,G}(d_G, t)}{N_{T,G}(0) \cdot f_{N,G}(d_G, 0)} \quad (116)$$

Sachant que les tailles de gouttes et de particules sont identiques ($d_G = d_P$), la fraction de particules cristallisées de diamètre d_P à l'instant t exprimé en nombre $FC_N(d_P, t)$ est alors le complément à l'unité de $FG_N(d_G, t)$:

$$FC_N(d_G, t) = \frac{N_P(d_P, t)}{N_G(d_G, 0)} = 1 - FG_N(d_P, t) \quad (117)$$

En supposant que la nucléation est mononucléaire dans chaque goutte et que la loi de nucléation primaire (théorie classique) s'applique (cf. Chapitre 1 paragraphe 2.5.2), il est possible d'écrire pour chacune des tailles d_G sélectionnées :

$$FG_N(d_G, t) = \exp[-j_1(d_G) \cdot t] \quad (118)$$

Avec $j_1(d_G)$ fréquence de nucléation primaire dans la goutte de diamètre d_G ([nb]/s)

$j_1(d_G)$ équivaut donc à la pente du tracé en échelle semi-logarithmique de $FG_N(d_G, t)$ en fonction du temps. Il est alors possible de revenir à la fréquence de nucléation primaire volumique $J_{1,V}$ ([nb]/(m³.s)) ou surfacique $J_{1,S}$ ([nb]/(m².s)) selon le modèle volumique ou surfacique choisi à l'aide des expressions suivantes :

$$J_{1,V}(d_G) = \frac{J_{1,V}}{(\pi/6) \cdot d_G^3} \quad (119)$$

$$J_{1,S}(d_G) = \frac{J_{1,S}}{\pi \cdot d_G^2} \quad (120)$$

En théorie, les valeurs de $J_{1,V}$ ou $J_{1,S}$ doivent être indépendantes de d_G . L'évaluation de la variation de $J_{1,V}$ ou $J_{1,S}$ selon d_G peut permettre de s'orienter vers un modèle surfacique ou volumique selon la taille de la goutte.

7-3- Traitement des fréquences de nucléation primaire en fonction de la température

La théorie classique de la nucléation primaire propose les lois cinétiques pour les mécanismes homogènes et hétérogènes :

$$r_{N1, \text{hom}} = K_{\text{hom}} \exp\left[-f_{\text{forme}} \cdot \frac{v_m^2 \cdot \gamma_{g, mf}^3 \cdot T_f^2}{k \cdot \Delta H_f^2 \cdot T \cdot \Delta T^2}\right] \quad (121)$$

$$r_{N1, \text{het}} = K_{\text{het}} \exp\left[-f_{\text{het}} \cdot f_{\text{forme}} \cdot \frac{v_m^2 \cdot \gamma_{g, mf}^3 \cdot T_f^2}{k \cdot \Delta H_f^2 \cdot T \cdot \Delta T^2}\right] \quad (122)$$

Avec K_{hom} facteur pré-exponentiel ([nb]/(m³.s))
 K_{het} facteur pré-exponentiel ([nb]/(m³.s) ou [nb]/(m².s))
 f_{het} facteur hétérogène (-)
 f_{forme} facteur de forme du germe (-)
 v_m volume molaire dans le cristal (m³/mole)
 $\gamma_{g, mf}$ énergie interfaciale germe / milieu fondu (J/m²)
 K constante de Boltzmann (J/K)

T	Température (K)
ΔT	Surfusion (K)
ΔH_f	Chaleur latente de fusion du cristal (J/mole)

Le tracé semi-logarithmique de $J_{1,v}$ ou de $J_{1,s}$ en fonction de $1/(T.\Delta T)^2$ doit faire apparaître des points alignés. Il est donc possible d'obtenir selon la nature du mécanisme :

- K_{hom} ou K_{het} via l'ordonnée à l'origine
- $\gamma_{g,mf}$ au moyen de la valeur de la pente après avoir supposé des valeurs pour f_{forme} et f_{het} .

8- Conclusions

Le système modèle sélectionné pour cette étude est constitué d'un ingrédient cosmétique l'EGDS qui est dispersé à chaud dans une phase aqueuse. La distribution de tailles de gouttes est stabilisée au moyen d'un émulsifiant hydrophile qui assure d'avoir une émulsion H/E sur toute la plage de la température de l'émulsification et de cristallisation.

Le dispositif expérimental pour l'étude du procédé d'émulsification est un réacteur de laboratoire agité mécaniquement au moyen d'une hélice à pales minces ou d'une turbine de Rushton. Le suivi de l'évolution des tailles de gouttes lors de l'émulsification a nécessité l'emploi d'une sonde vidéo *in situ* qui auparavant était employé pour le suivi de cristallisation. Les séquences vidéo sont enregistrées en temps réel. La mise en place d'un traitement d'images basé sur la Transformée de Hough a permis de mesurer automatiquement les diamètres des gouttes en temps différé. La précision de cette mesure de diamètre a été évaluée sur des microsphères calibrées. La procédure d'émulsification et la mesure de taille des gouttes sont considérées comme suffisamment reproductibles pour la suite de l'étude (l'écart relatif moyen entre deux distributions de taille de gouttes mesurées dans des conditions identiques n'excède pas 7%).

L'opération de cristallisation par refroidissement est menée dans le même dispositif expérimental. La sonde vidéo *in situ* a du être adaptée afin d'accroître très significativement le grossissement optique environ de 25 fois ce qui permet désormais de distinguer les particules des gouttes. Néanmoins, la procédure automatique de mesure de taille n'a pas été adaptée à cette nouvelle situation. Les diamètres sont directement mesurés par un opérateur sur les images sélectionnées. Un dispositif d'observation en milieu stagnant a aussi été utilisé pour observer la croissance des cristaux dans la goutte. Le protocole opératoire a été mis en place sur de grandes gouttes d'EGDS fondu (quelques centaines de micromètres) puis ensuite sur

des gouttes produites lors de l'émulsification dans le réacteur agité (quelques dizaines de micromètres). Enfin, nous avons adapté une méthode de la littérature pour calculer la fréquence de nucléation primaire pour chaque taille de goutte.

Il est désormais possible d'étudier l'impact de différents paramètres opératoires (puissance spécifique d'agitation, ratio tensio-actif/EGDS) sur les deux étapes d'émulsification et de cristallisation.

CHAPITRE III

Etude de l'émulsification en réacteur agité

Le suivi de la cristallisation en émulsion en réacteur agité nécessite de connaître au préalable la distribution en taille de gouttes et de s'assurer que cette distribution est stabilisée sous agitation. C'est pourquoi l'étude de l'émulsification de l'EGDS dans l'eau à 70°C a été menée au préalable de l'étude de cristallisation de l'émulsion.

Les résultats des essais d'émulsification réalisés seront exposés dans ce chapitre et dans les annexes C, D et E. Comme déjà détaillé au chapitre II, on suit *in situ* l'évolution de la DTG au cours de temps et l'influence des paramètres opératoires suivants : la nature de l'agitateur, la puissance spécifique d'agitation et le ratio TA/EGDS. Les tableaux 3.1 et 3.2 récapitulent les conditions opératoires des essais réalisés respectivement avec l'hélice Mixel TT[®] et la turbine Rushton.

Référence de l'essai		Puissance spécifique (W/Kg)		
		0,2	0,35	0,5
TA/EGDS	0,1	AK26	AK27	AK28
	0,5	AK19	AK24	AK20
	1	AK17	AK22/23	AK18

Tableau 3.1- Récapitulatif des essais réalisés avec l'hélice Mixel TT[®]

Référence de l'essai		Puissance spécifique (W/Kg)		
		0,5	0,75	1
TA/EGDS	0,1	AK30	AK32	AK31
	0,5	AK35	AK36	AK37
	1	AK38	AK39	AK40

Tableau 3.2- Récapitulatif des essais réalisés avec la turbine Rushton

1- Suivi temporel de la distribution en taille de gouttes

La totalité des suivis temporels de distribution en taille de gouttes sont en annexe C.

1-1- Cas de l'hélice à grandes pales minces

On a choisi de montrer l'évolution dans le temps de la DTG pour l'essai AK24, réalisé avec l'hélice à pales minces, pour les conditions opératoires moyennes relativement aux gammes opératoires choisies (cf. tableau 3.1).

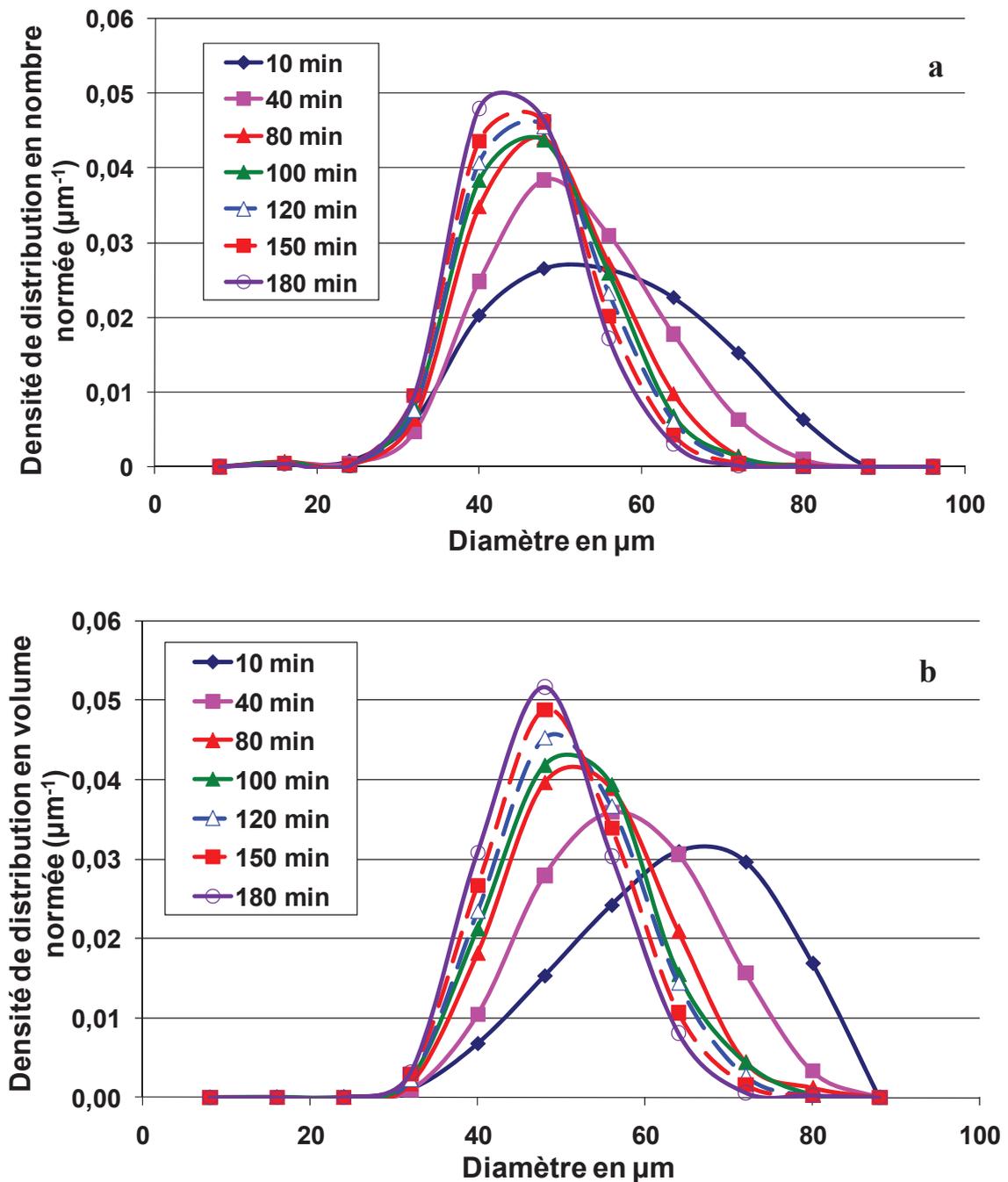


Figure 3.1- Evolution de la densité de distribution en nombre (a) et en volume(b) normée en fonction du temps : cas de l'hélice Mixel TT-0,35W/Kg ; TA/EGDS=0,5 (AK24)

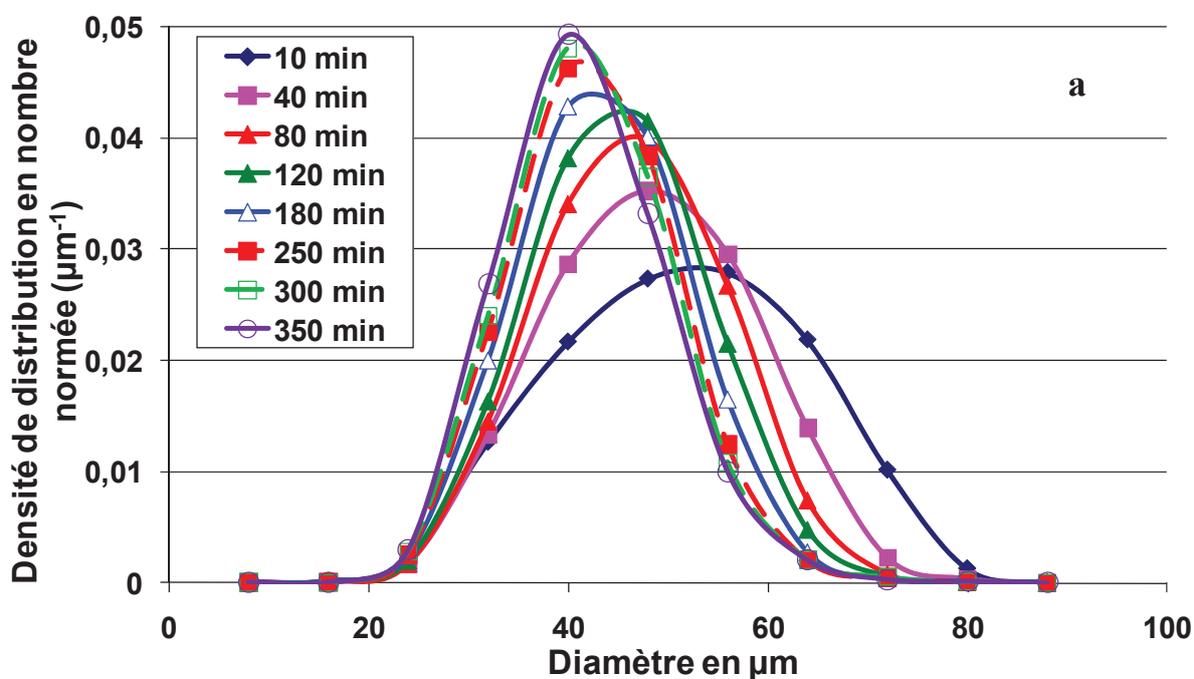
Pour tous les temps, comme le montre la figure 3.1, la DTG est restée monomodale puisque la puissance d'agitation choisie est dans la gamme d'applications industrielles de cet agitateur. Une augmentation de la vitesse d'agitation peut provoquer un second pic à apparaître dans la distribution [Zhou 1998b] et provoquer des bulles de gaz dans le milieu, conduisant à de fausses détections de gouttelettes par le traitement d'analyse d'images. Les tailles des plus petites gouttes ont été rapidement détectées lors de l'émulsification et étaient

de l'ordre de 10 à 25 μm . Leurs diamètres sont restés constants. Dans le même temps, la fraction de la classe des plus petites tailles de gouttes augmente au cours du temps. Au contraire, les grosses gouttes sont régulièrement brisées en raison du flux généré par l'agitateur et leur fraction diminue progressivement.

La vitesse de réduction du diamètre moyen et de la largeur de la DTG est significative au cours des deux premières heures de l'émulsification, puisque la fraction des grosses gouttes qui pourrait être brisée est importante. Pendant les heures suivantes, la DTG se déplace plus lentement vers de plus petites tailles et la largeur de distribution devient progressivement plus étroite. Ceci peut être expliqué par une réduction progressive de la fréquence effective de rupture dans la mesure où la fraction des gouttes de grande taille se réduit. Selon les conditions d'exploitation, l'obtention d'une répartition stable sous agitation peut exiger au moins 3 heures d'émulsification.

1-2- Cas de la turbine Rushton

On expose ici l'évolution dans le temps de la DTG pour l'essai AK36 réalisé avec la turbine Rushton et avec les conditions opératoires moyennes relativement aux gammes opératoires choisies (cf. tableau 3.2).



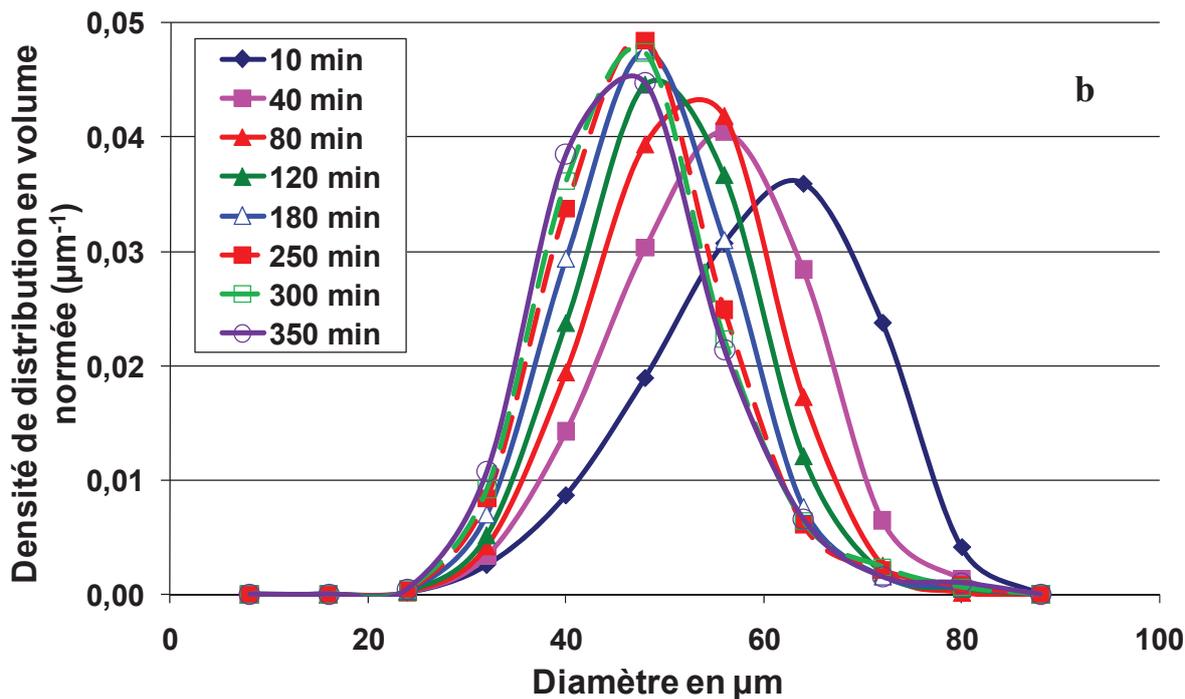


Figure 3.2- Evolution de la densité de distribution en nombre (a) et en volume (b) normée en fonction du temps : cas de la turbine Rushton $-0,75W/Kg$; $TA/EGDS=0,5$ (AK36)

La figure 3.2 montre, exactement comme pour le cas de l'émulsification avec une hélice à grande pales minces, que la DTG est restée monomodale et que la fraction de la plus petite des gouttes ne cesse d'augmenter au cours du temps. Au contraire, les grosses gouttes sont assez rapidement brisées par le flux généré par l'agitateur et leur fraction diminue régulièrement. A l'identique du cas précédent, il faut quelques heures d'émulsification avec cette turbine pour obtenir une DTG stable sous agitation.

2- Effet des paramètres sur les distributions de taille des émulsions

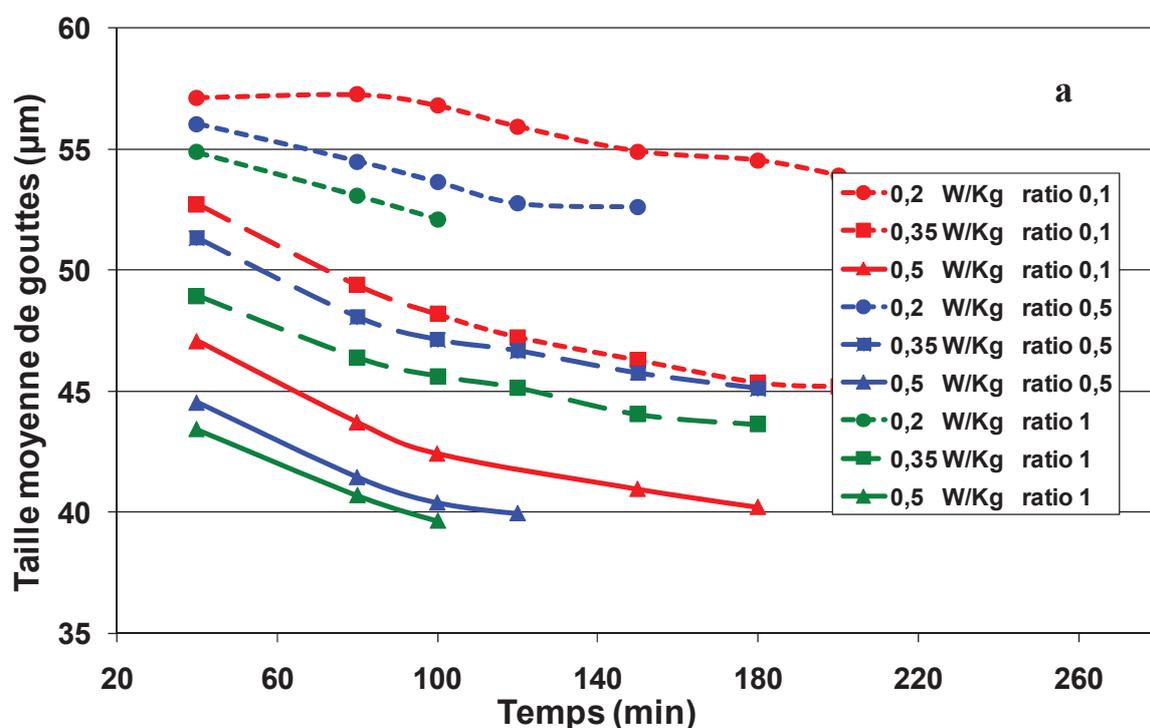
L'effet des trois paramètres étudiés (type de l'agitateur, la puissance d'agitation, et le ratio $TA/EGDS$) est évalué en traçant l'évolution temporelle des DTG et de leurs caractéristiques principales (tailles moyennes en nombre et coefficients de variation,) pour tous les essais. Le calcul du diamètre de Sauter $d_{4,3}$ et de la distribution de taille en volume est intéressant pour comparer les résultats de cette étude avec ceux de la littérature.

Les résultats obtenus pour l'hélice Mixel TT[®] et la turbine Rushton sont présentés respectivement dans les paragraphes 2.1 et 2.2. Une discussion sur l'ensemble de ces résultats est proposée au paragraphe 2.3.

2-1- Cas de l'hélice Mixel TT

2-1-1-Evolution temporelle de la taille moyenne et du coefficient de variation

La figure 3.3 présente l'évolution de la taille moyenne et du coefficient de variation de la distribution de taille en nombre. Le tableau 3.3 fournit les caractéristiques des distributions de taille des gouttes en nombre et en volume lorsque l'équilibre est atteint pour tous les essais.



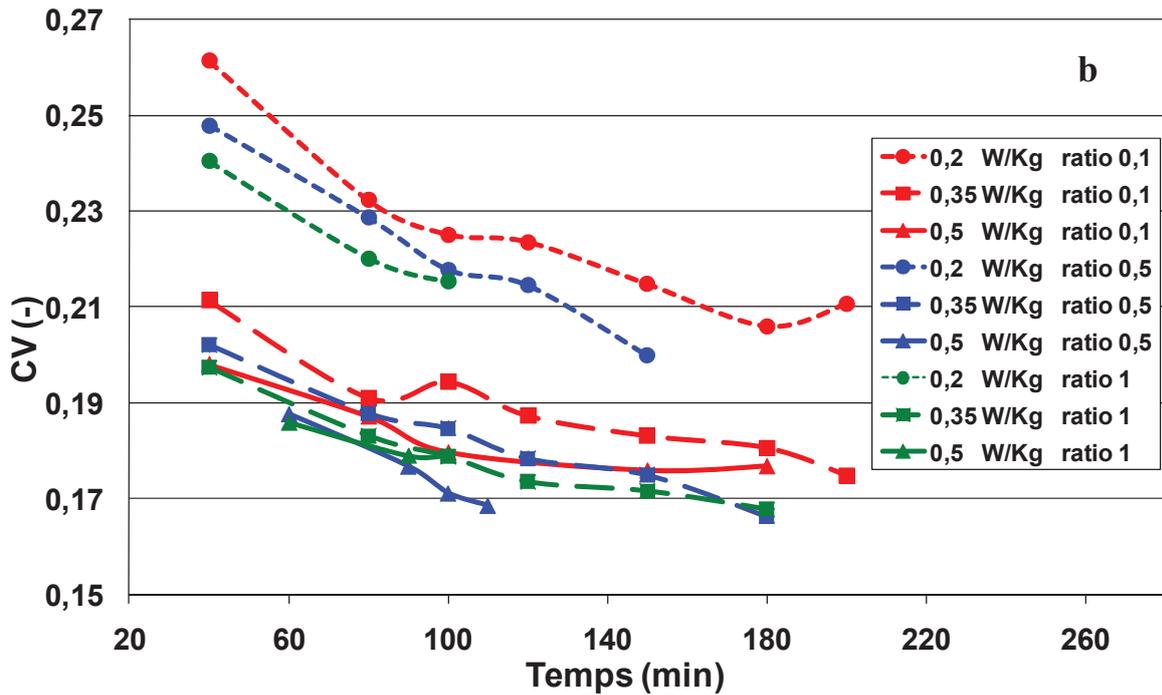


Figure 3.3- Evolution temporelle de la taille moyenne (a) et du coefficient de variation CV (b) d'une distribution en nombre de gouttes – cas de l'hélice Mixel TT

Essai	ε (W/Kg)	Ratio massique TA/EGDS	Distribution de taille en nombre		Distribution de taille en volume		Diamètre de Sauter moyen $d_{3,2}$ (μm)	$X_m =$ $d_{4,3}/d_{3,2}$ (-)
			Taille moyenne $d_{1,0}$ (μm)	CV_N (-)	Taille moyenne $d_{4,3}$ (μm)	CV_V (-)		
AK26	0,20	0,1	53,9	0,21	60,2	0,17	58,4	1,03
AK27	0,35		45,2	0,17	49,3	0,16	48,0	1,03
AK28	0,50		40,2	0,18	44,2	0,19	42,8	1,03
AK19	0,20	0,5	52,6	0,20	58,4	0,17	56,6	1,03
AK24	0,35		45,1	0,17	48,8	0,16	47,6	1,03
AK20	0,50		40	0,17	43,5	0,17	42,3	1,03
AK17	0,20	1,0	52,1	0,22	58,5	0,17	56,6	1,03
AK23	0,35		43,6	0,17	47,3	0,17	46,1	1,03
AK18	0,50		39,6	0,18	43,8	0,2	42,3	1,04

Tableau 3.3- Caractéristiques des distributions en nombre et en volume des tailles des gouttes calculées à partir des mesures- essais avec l'hélice Mixel TT[®]

Pour une condition opératoire donnée, la taille moyenne et le coefficient de variation diminuent progressivement avec la durée d'émulsification. L'obtention de valeurs stabilisées de taille moyenne et de coefficient de variation est d'autant plus rapide que la puissance

d'agitation et le ratio TA/EGDS sont élevés. Il faut au minimum 2 à 3 heures d'émulsification pour s'assurer d'une stabilisation en taille des gouttes.

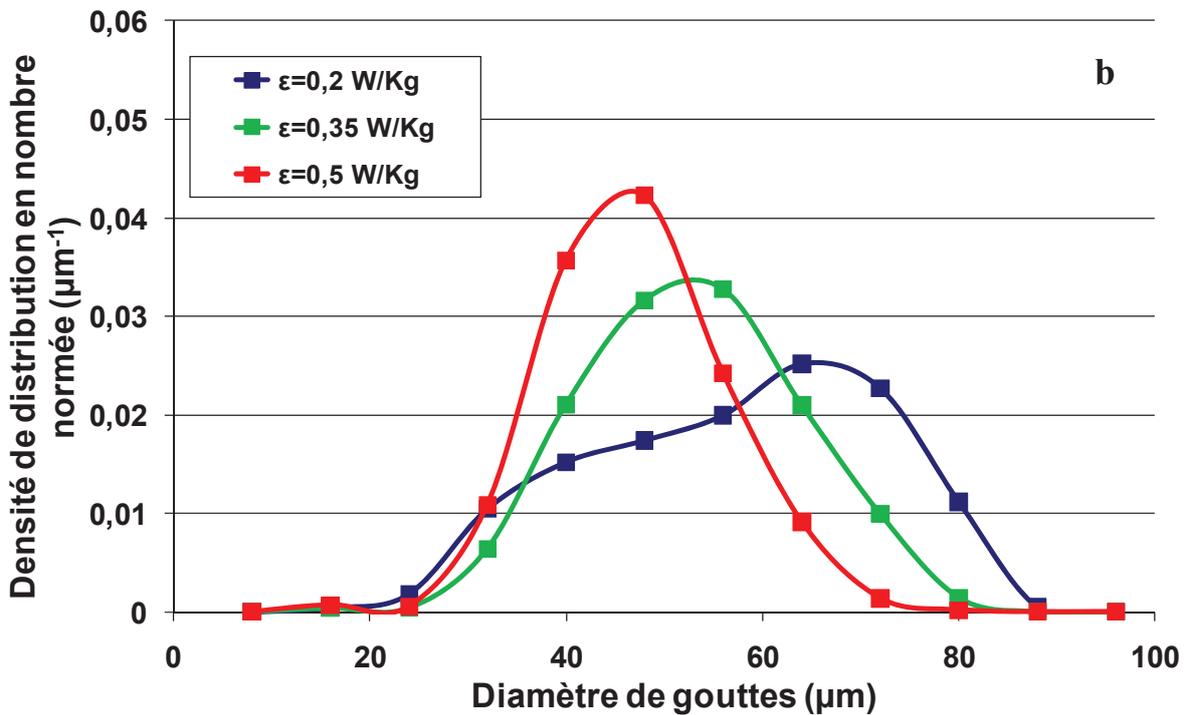
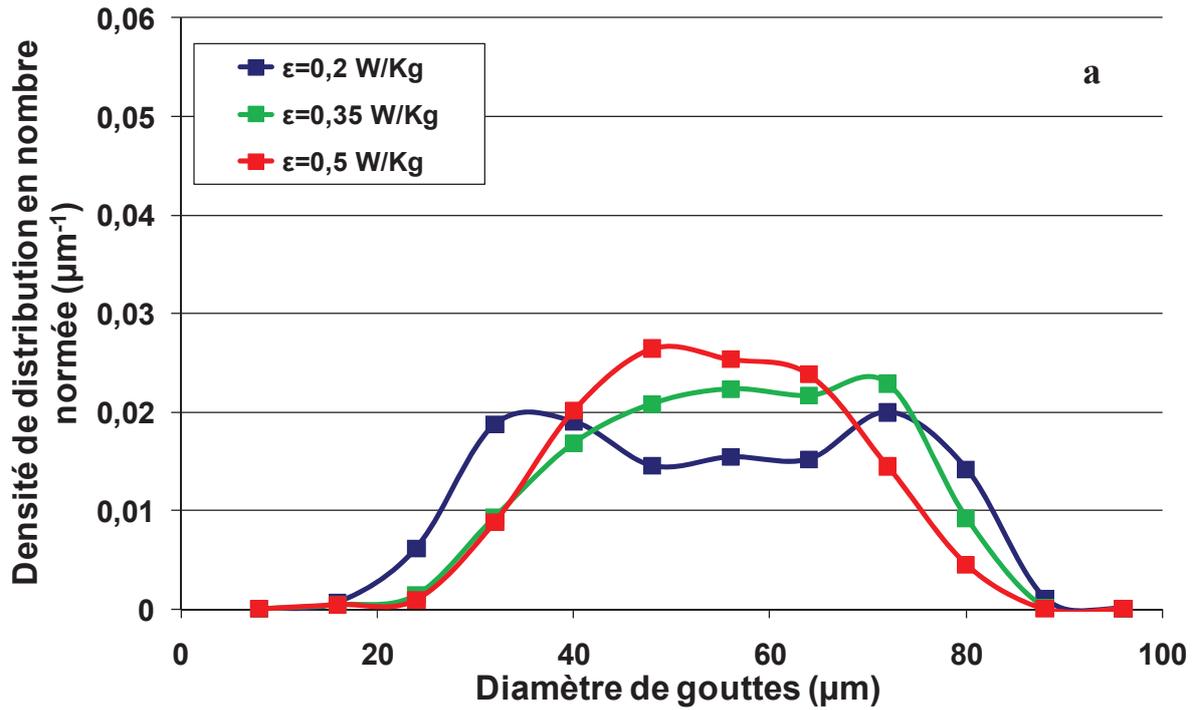
La diminution des tailles moyennes est très sensible à l'accroissement de la puissance spécifique d'agitation. En effet, quel que soit le ratio TA/EGDS, les tailles moyennes obtenues avec une puissance spécifique de $0,5 \text{ W.kg}^{-1}$ sont plus faibles que celles obtenues à $0,35 \text{ W.kg}^{-1}$, ces dernières étant aussi plus faibles que celles obtenues à $0,2 \text{ W.kg}^{-1}$. Cette observation peut aussi être faite à propos de l'évolution de la largeur de distribution, mais l'effet est important entre $0,2$ et $0,35 \text{ W.kg}^{-1}$ et réduit entre $0,35$ et $0,5 \text{ W.kg}^{-1}$. La puissance spécifique d'agitation a un impact important sur le phénomène de brisure de gouttes. On peut supposer que cet impact s'accroît fortement de $0,2$ à $0,5 \text{ W.kg}^{-1}$, puis qu'il augmente relativement assez peu pour des puissances d'agitation plus élevées pour les conditions opératoires employées.

Pour une puissance d'agitation fixée, l'accroissement de la teneur en tensio-actif dans le milieu permet de réduire la taille moyenne au cours du temps et finalement de stabiliser la distribution. Cet effet est d'une moindre intensité que celui de la puissance spécifique d'agitation

2-1-2-Effet de la puissance spécifique d'agitation sur l'ensemble de la distribution en taille de gouttes

La figure 3.4 présente l'évolution de la DTG pour 5 durées d'émulsification et pour le ratio en TA/EGDS = 0,1. Les observations sont identiques pour les autres ratios de 0,5 et de 1,0 et les graphes sont présentés en annexe D.

On peut facilement constater que la largeur de la DTG à 10 minutes d'émulsification est très étendue (elle est quasiment bimodale) quelle que soit la puissance spécifique agitation. A faible puissance d'agitation, un épaulement demeure pendant plusieurs dizaines de minutes, alors qu'il s'efface plus vite à plus forte puissance d'agitation. Cela peut signifier que le débit de recirculation de l'émulsion n'est pas suffisant pour obtenir rapidement une distribution de gouttes plus homogène en taille.



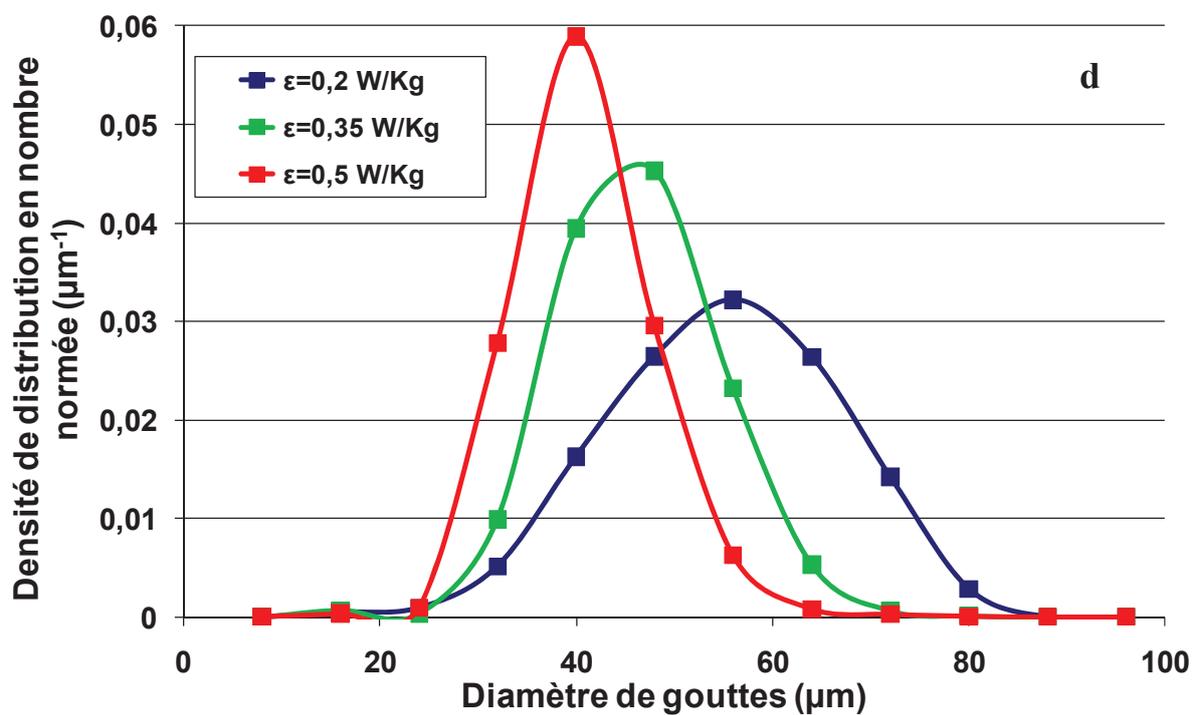
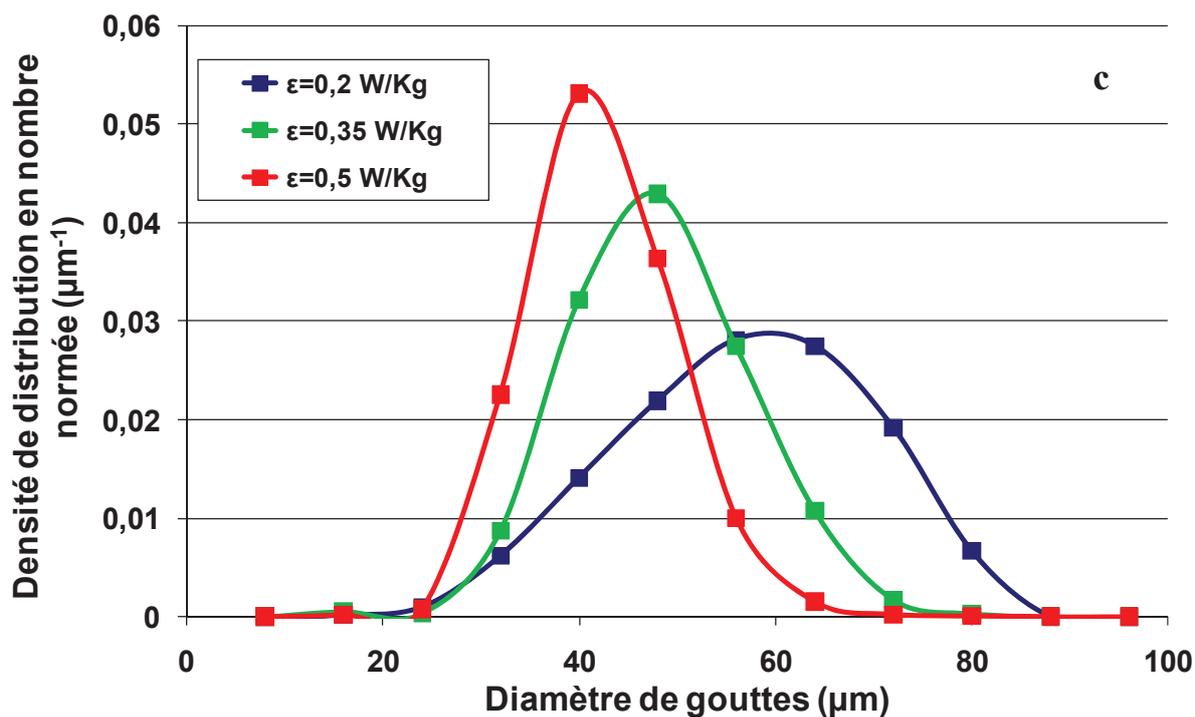
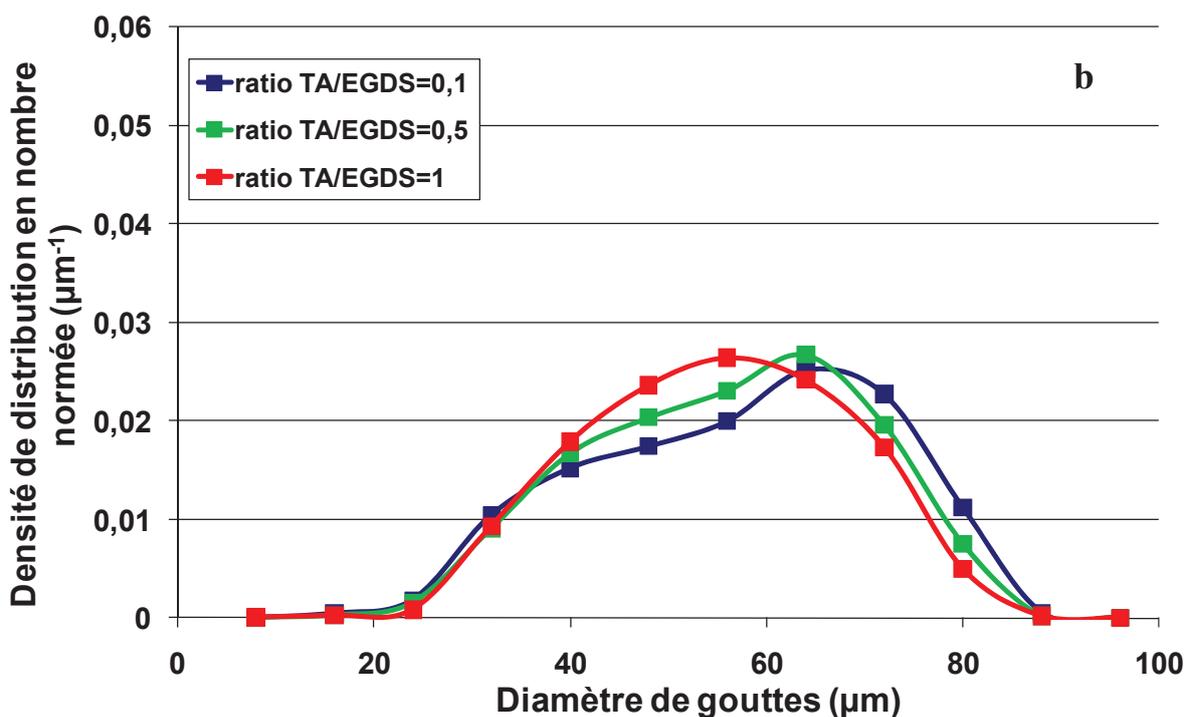
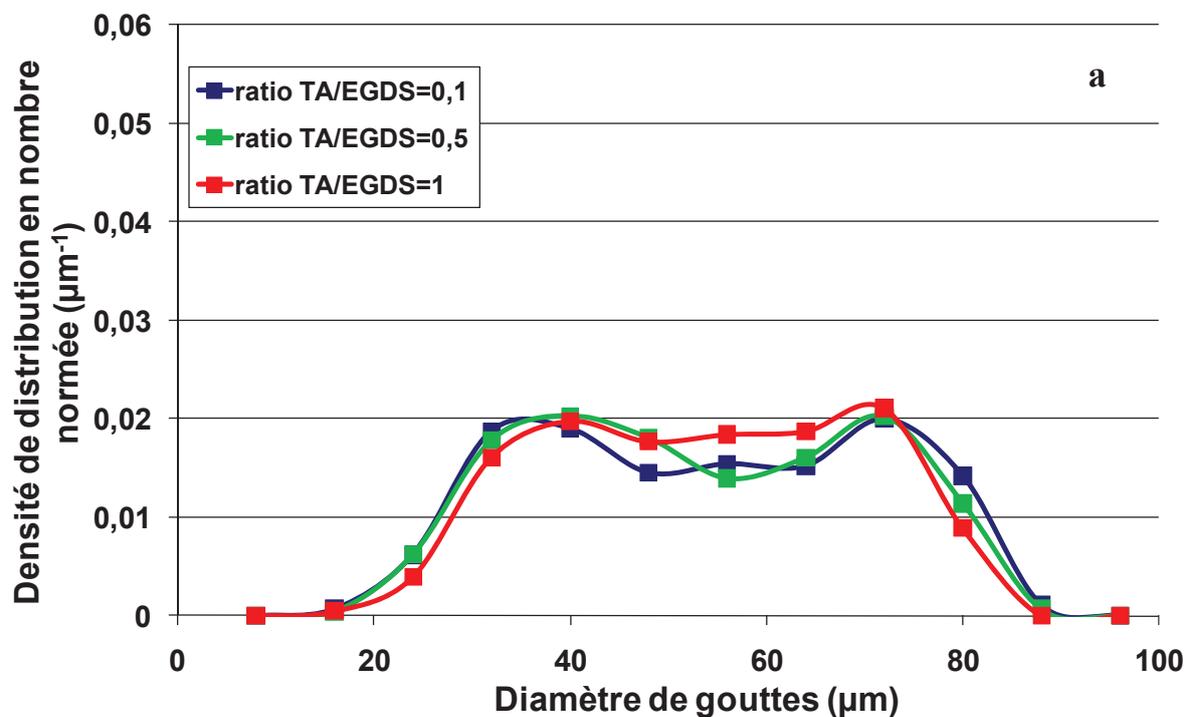


Figure 3.4- Densité de distribution en nombre pour un ratio TA/EGDS = 0,1 : effet de la puissance spécifique d'agitation pour des durées croissantes d'émulsification (a)10min, (b) 40 min, (c)100 min , (d)150 min

2-1-3-Effet du ratio TA/EGDS sur l'ensemble de la distribution en taille de gouttes

La figure 3.5 présente l'évolution de la DTG pour 3 durées d'émulsification et une puissance spécifique d'agitation de $0,2 \text{ W.Kg}^{-1}$. Les graphes relatifs aux deux autres puissances d'agitation sont regroupés en annexe E.



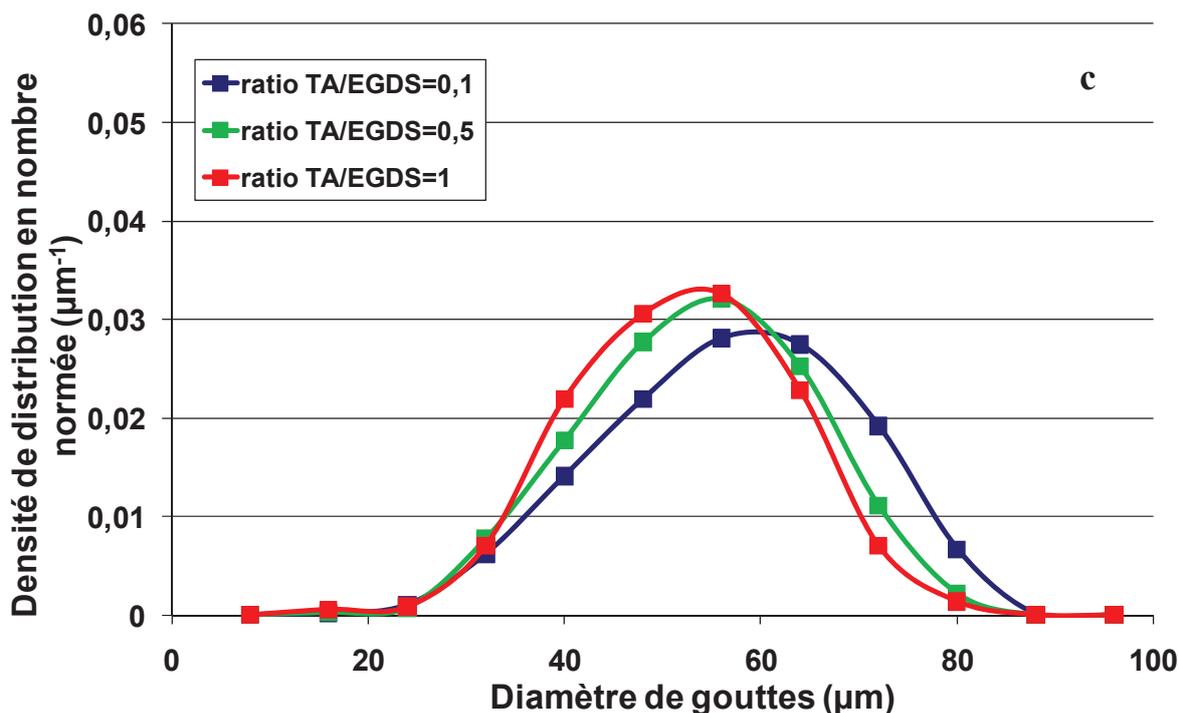


Figure 3.5- Densité de distribution en nombre pour une puissance spécifique $0,2 \text{ W.kg}^{-1}$: effet du ratio TA/EGDS pour des durées croissantes d'émulsification (a) 10, (b) 40 et (c) 100 min

Dans la première dizaine de minutes de l'émulsification, la distribution en taille de gouttes est très étalée quelle que soit la teneur en tensio-actif. Il n'y a pas d'effet du ratio TA/EGDS, car l'émulsification est dominée par le phénomène de brisure, très sensible dans cette période à la puissance spécifique d'agitation. En revanche, au fur et à mesure que la distribution devient monomodale pour des durées plus importantes d'émulsification, l'impact d'une teneur plus élevée en tensio-actif est visible sur la totalité de la distribution en taille de gouttes, la distribution se déplaçant en totalité vers les petites tailles. Ces observations sont retrouvées pour des puissances d'agitation plus importantes (cf. graphes en annexe E). A la puissance spécifique d'agitation maximale de $0,5 \text{ W.kg}^{-1}$, l'accroissement du ratio TA/EGDS de 0,1 à 0,5 a un toujours un effet de réduction de la DTG. Cependant, au-delà de 0,5 cet effet n'est plus significatif car l'augmentation en tensio-actif dans la phase continue ne doit probablement plus abaisser l'énergie interfaciale entre les deux phases liquides.

2-2- Cas de la turbine Rushton

2-2-1-Evolution temporelle de la taille moyenne et du coefficient de variation

La figure 3.6 présente l'évolution de la taille moyenne et du coefficient de variation de la distribution de taille en nombre. Le tableau 3.4 fournit les caractéristiques des distributions de taille des gouttes en nombre et en volume lorsque l'équilibre est atteint pour tous les essais.

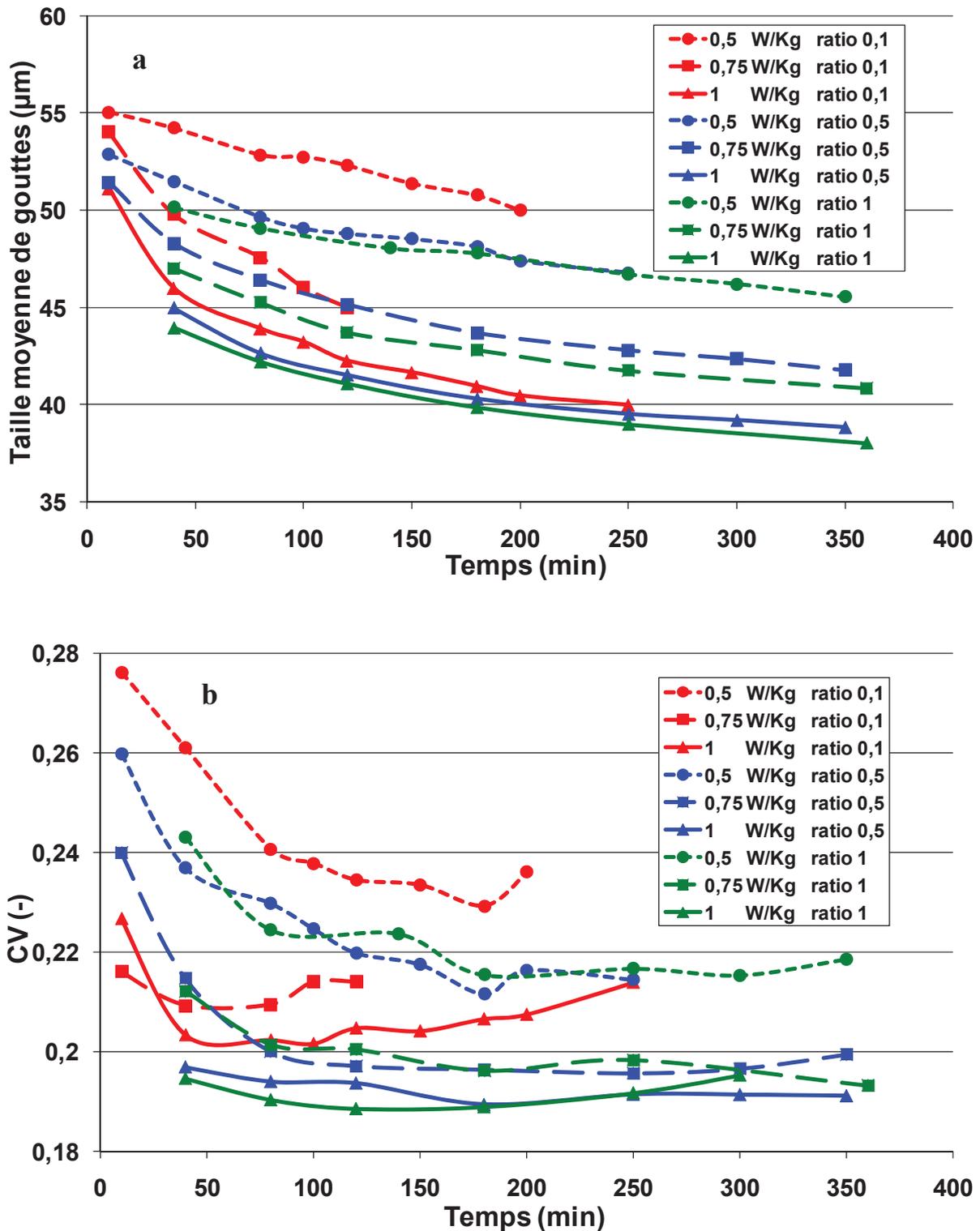


Figure 3.6- Evolution temporelle de la taille moyenne (a) et du coefficient de variation CV (b) d'une distribution en nombre de gouttes – cas de la turbine Rushton

Essai	ε (W/Kg)	Ratio massique TA/EGDS	Distribution de taille en nombre		Distribution de taille en volume		Diamètre de Sauter moyen $d_{3,2}$ (μm)	$X_m =$ $d_{4,3}/d_{3,2}$ (-)
			Taille moyenne $d_{1,0}$ (μm)	CV_N (-)	Taille moyenne $d_{4,3}$ (μm)	CV_V (-)		
AK30	0,50	0,1	50,0	0,24	57,5	0,18	55,3	1,03
AK32	0,75		45,0	0,21	50,9	0,19	49,0	1,03
AK31	1,00		40,0	0,21	45,8	0,22	43,7	1,03
AK35	0,50	0,5	46,8	0,21	52,8	0,18	51,0	1,03
AK36	0,75		41,8	0,20	46,8	0,19	45,1	1,03
AK37	1,00		38,8	0,19	43,4	0,21	41,8	1,03
AK38	0,50	1,0	45,5	0,22	51,7	0,19	49,8	1,03
AK39	0,75		40,9	0,19	45,4	0,18	43,9	1,03
AK18	1,00		38,0	0,20	42,7	0,22	41,0	1,04

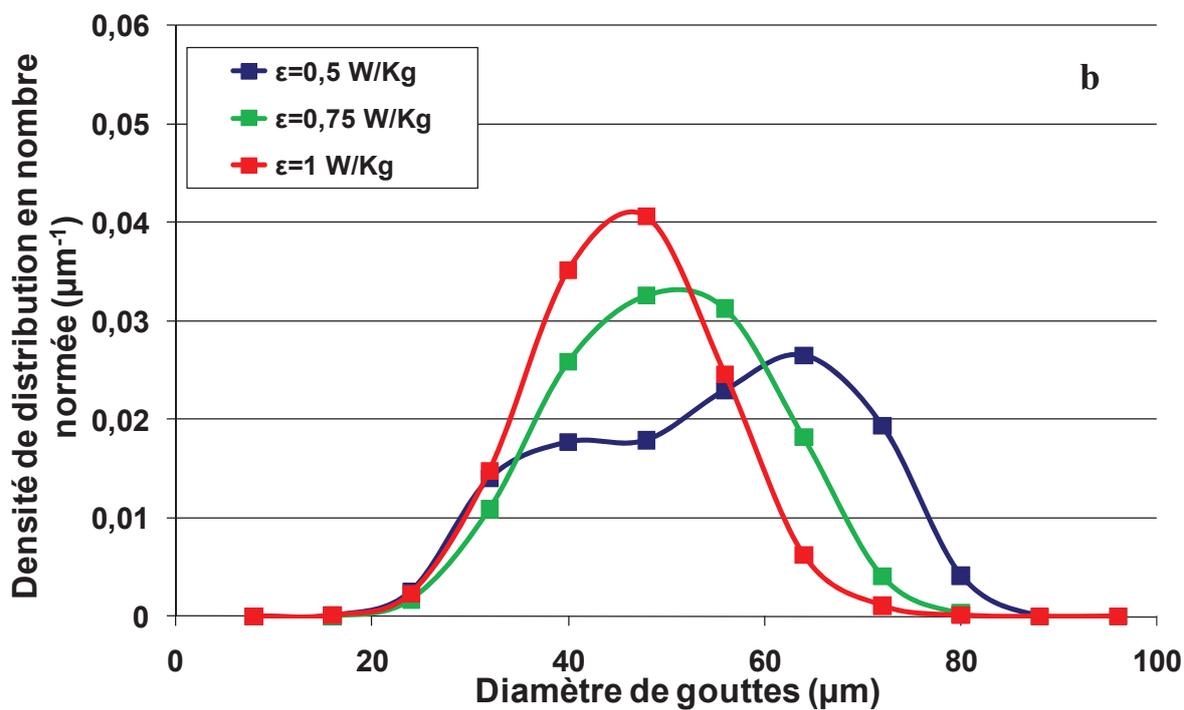
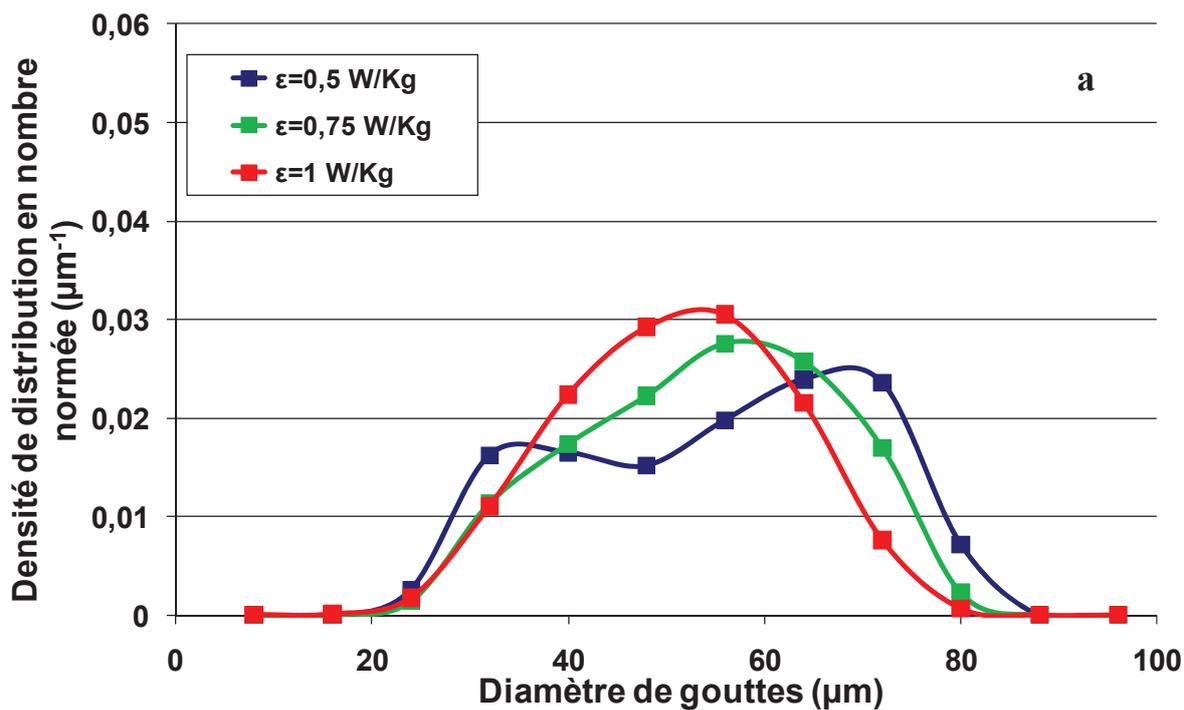
Tableau 3.4- Caractéristiques des distributions en nombre et en volume des tailles des gouttes calculées à partir des mesures- essais avec la turbine Rushton

L'ensemble des observations réalisées dans le cas de l'hélice Mixel TT se retrouve avec la turbine Rushton. Nous retiendrons les points suivants :

- La taille moyenne et le coefficient de variation diminuent au cours du temps et atteignent progressivement leurs valeurs seuils au bout de 5 heures ?
- L'abaissement de la taille moyenne est très sensible à l'accroissement de la puissance spécifique d'agitation pour la même raison, à savoir l'effet direct de ce paramètre sur le phénomène de brisure de gouttes. Celui-ci se retrouve quantitativement dans les mêmes proportions qu'avec l'hélice à grandes pâmes minces, mais pour des puissances spécifiques dissipées plus importantes car la turbine Rushton opère dans une gamme de puissances spécifiques plus élevées,
- L'effet de la teneur en tensio-actif est là encore de moindre importance que l'effet de la puissance spécifique d'agitation.

2-2-2-Effet de la puissance spécifique d'agitation sur l'ensemble de la distribution en taille de gouttes

La figure 3.7 présente l'évolution de la DTG pour 4 durées d'émulsification et un ratio en TA/EGDS = 0,1. Les observations sont identiques pour les autres ratios de 0.5 et de 1,0 et les graphes sont présentés en annexe D.



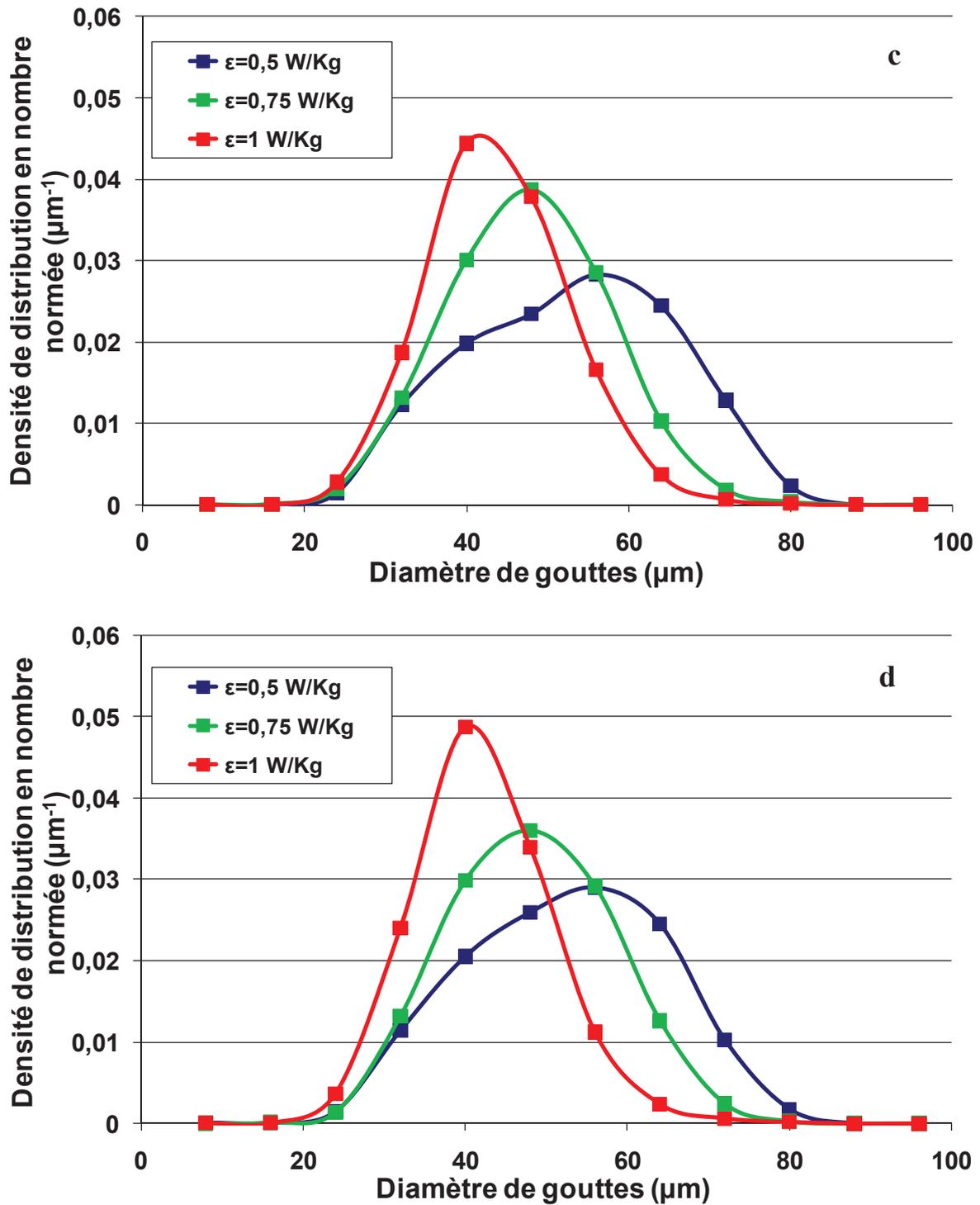


Figure 3.7- Densité de distribution en nombre pour un ratio TA/EGDS = 0,1 : effet de la puissance spécifique d'agitation pour des durées croissantes d'émulsification : (a)10min, (b) 40 min, (c)80 min et (d) 120 min.

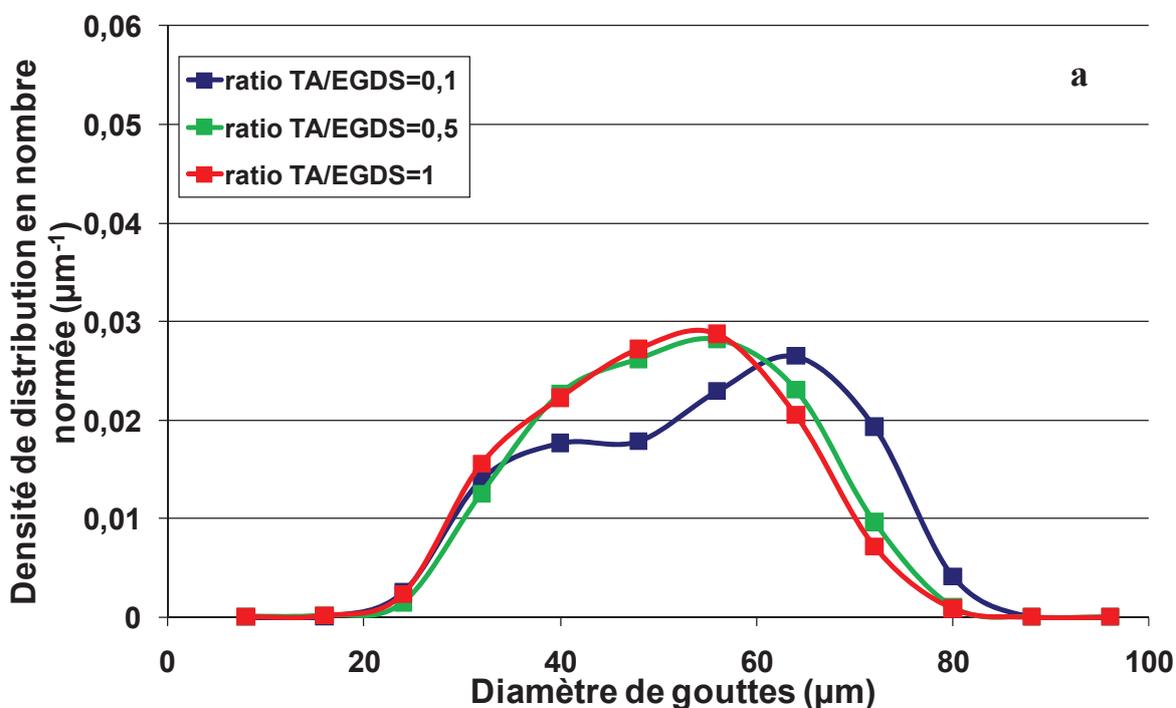
De même qu'avec l'hélice, la largeur de la DTG à 10 minutes d'émulsification est très étendue et est quasiment bimodale ç faible et moyenne puissance spécifique d'agitation. La DTG conserve un épaulement à faible puissance spécifique d'agitation pendant plus d'une

heure. Cela peut être attribué à une recirculation insuffisante de l'émulsion dans le réacteur. En revanche à forte puissance spécifique, la DTG mesurée à partir de 10 minutes d'émulsification est monomodale.

2-2-3-Effet du ratio TA/EGDS sur l'ensemble de la distribution en taille de gouttes

La figure 3.8 présente l'évolution de la DTG pour 3 durées d'émulsification et une puissance spécifique d'agitation de $0,5 \text{ W.kg}^{-1}$. Les graphes relatifs aux deux autres puissances d'agitation sont regroupés en annexe E.

A la différence du cas de l'hélice à grandes pales minces, l'influence du ratio TA/EGDS est plus significative sur la DTG dans la première partie de l'émulsification. En effet, un net épaulement aux petits diamètres de gouttes est visualisé pour un ratio TA/EGDS de 0,1, ce qui n'est pas le cas pour les ratios supérieurs. En revanche, l'impact du ratio TA/EGDS n'est plus significatif pour des valeurs supérieures ou égales à 0,5 mais demeure entre 0,1 et 0,5. Ce constant est cohérent avec les observations avec l'hélice Mixel TT (cf. paragraphe 2.1.3) puisque l'augmentation en tensio-actif dans la phase continue n'abaisse plus l'énergie interfaciale entre les deux phases liquides, ceci étant indépendant de la nature de l'agitateur.



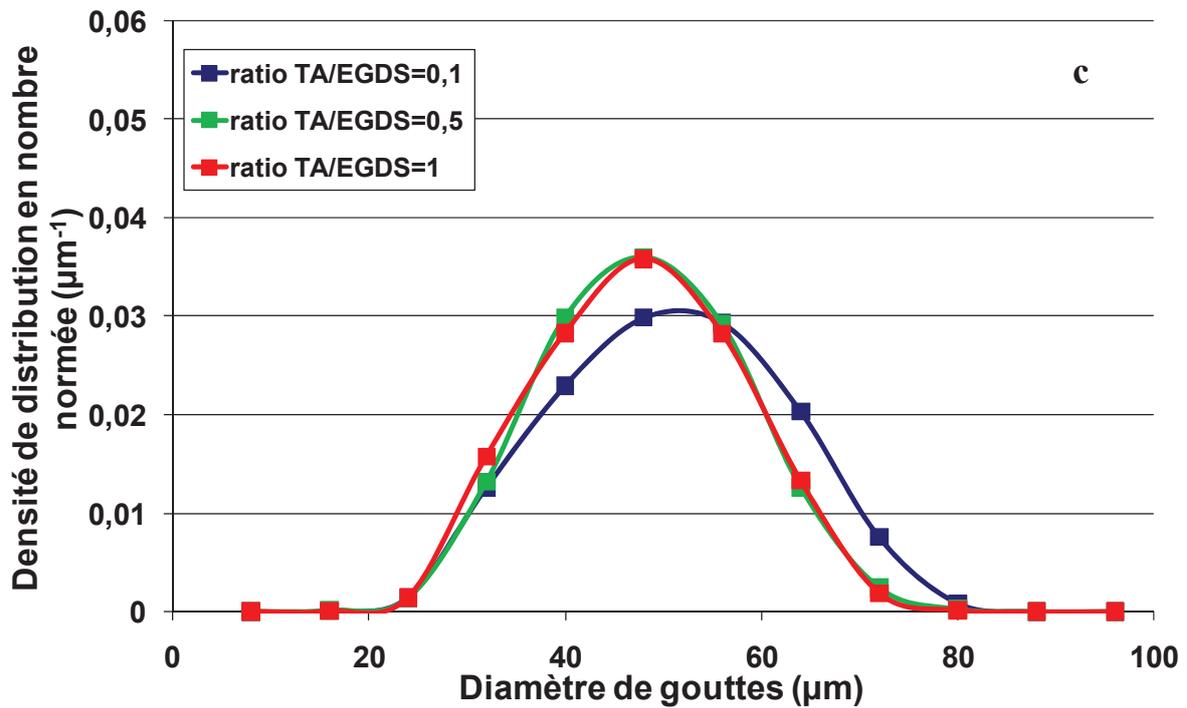
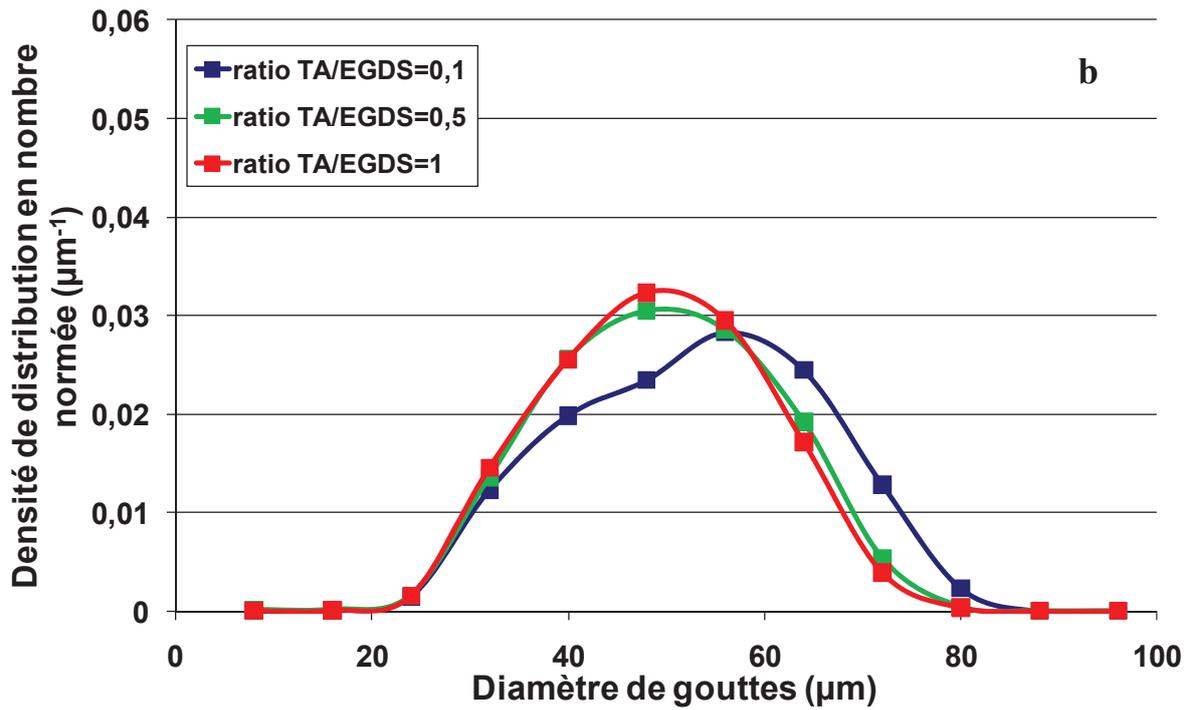


Figure 3.8- Densité de distribution en nombre pour une puissance spécifique $0,5W.kg^{-1}$: effet du ratio TA/EGDS pour des durées croissantes d'émulsification (a) 40, (b) 80 et (c) 180 min

2-3- Discussion de l'effet des paramètres

La puissance spécifique d'agitation apparaît être un paramètre de première importance. Son accroissement permet de réduire la taille des gouttes et de resserrer la distribution en taille. Ces résultats sont en accord avec d'autres travaux présentés par plusieurs auteurs dans la littérature [Chatzi 1991a, Leng 2004]. En effet l'augmentation de la puissance spécifique se traduit par une turbulence plus importante ce qui accroît l'efficacité des mécanismes de rupture de gouttes [Brown 2004 ; Leng 2004].

L'augmentation du ratio du tensioactif sur l'huile a un impact favorable sur la réduction du diamètre moyen des gouttes. Elle permet aussi d'obtenir une distribution de taille de gouttes plus affinée. Cet effet s'explique qualitativement par une fréquence réduite de la coalescence lorsque les gouttes sont dans des zones peu turbulentes, par exemple dans les régions éloignées des zones de dispersion de l'agitateur. De plus la présence d'une plus grande quantité du tensioactif permet une stabilisation plus rapide de l'interface H/E [Chatzi 1991b ; Leng 2004]. Néanmoins, lorsque la quantité de tensio-actif dans la phase aqueuse est suffisante pour recouvrir la totalité de l'aire interfaciale huile / eau, un accroissement du ratio TA/EGDS n'est plus utile. C'est ce qui a été constaté pour des valeurs supérieures du ratio TA/EGDS supérieure à 0,5.

A partir de ces observations, soulignons que dans cette étude, en milieu dilué, le paramètre de premier ordre agissant sur les caractéristiques de la DTG est la puissance spécifique d'agitation. Le ratio tensioactif/huile agit en tant que paramètre d'importance secondaire, mais son apport demeure significatif.

Le type de mobile d'agitation a une influence relativement modérée sur l'évolution temporelle des DTG en début d'émulsification. L'utilisation de la turbine Rushton permet une réduction plus rapide de la taille moyenne et de la largeur de la distribution au cours de la première heure de l'émulsification, relativement à l'emploi de l'hélice Mixel TT[®]. Cela peut s'expliquer par le fait que la turbine Rushton délivre à la phase continue aqueuse une puissance spécifique plus élevée que l'hélice à pales minces, et fournit plus de cisaillement et un niveau de turbulence plus élevé dans sa zone de dispersion. Ceci conduit à une fréquence accélérée de brisure des gouttes. Après deux heures d'émulsification au bout desquelles les tailles des gouttes ont diminué fortement, l'importance du mécanisme de rupture des gouttes sur l'évolution de la DTG est réduite. L'obtention de l'équilibre en taille de gouttes nécessite la même durée quel que soit l'agitateur. Les principales caractéristiques de la distribution stabilisée (reportées dans les tableaux 3.3 et 3.4) sont alors quasiment identiques. En comparant les essais menés avec le même rapport tensioactif/huile et avec un niveau inférieur,

intermédiaire ou élevé de puissance spécifique, il n'y a pas de différence significative entre les diamètres moyens obtenu avec les deux agitateurs. Toutefois, le coefficient de variation est plus faible dans le cas de l'hélice à grandes pales minces, la distribution de tailles de gouttes est donc plus resserrée parce qu'un écoulement axial produit un écoulement en boucle dans la totalité du réacteur, conduisant à une dissipation plus homogène de l'énergie apportée par l'agitateur [Hemrajani 2004]. Ainsi l'hélice permet l'obtention d'une distribution un peu plus resserrée (CV_N de 0,17 à 0,22 au lieu de 0,19 à 0,24 pour la turbine Rushton), mais nécessite une durée d'émulsification un peu plus longue. Cette conclusion est en accord avec les travaux de Pacek et al, [Pacek 1999] qui avait comparé les performances en émulsification en milieu dilué entre des mobiles de type turbine à disques et des mobiles à forte recirculation axiale (marque Chemineer®).

Si le procédé d'émulsification vise à produire une distribution de taille des gouttelettes aussi étroite que possible en vue de la cristallisation, l'utilisation d'une turbine Rushton au lieu d'une hélice à pales minces n'apporte pas un avantage décisif. Notons que cette hélice est aussi recommandée pour la mise en suspension homogène des solides, et par voie de conséquence pour l'opération de cristallisation en cuve agitée [Hemrajani 2004]. Comme l'émulsion H/E stabilisée devra être cristallisée par refroidissement dans une deuxième étape [Bolzinger 2007], l'hélice à pales minces est un dispositif beaucoup plus polyvalent permettant de mener l'émulsification puis la cristallisation avec le même équipement d'agitation mécanique.

3- Comparaison avec la littérature

3-1- Tailles minimale et maximale des gouttes stabilisées

Dans le cas de la turbine de Rushton, la taille des plus grosses gouttes détectées lorsque la DTG est stabilisée est comparée au diamètre maximal des gouttes d_{max} prédit à partir de l'équation (8) qui le nombre de Weber. Les valeurs calculées de d_{max} diminuent de 118 μm à 89 μm selon les conditions d'agitation (voir les valeurs dans le tableau 3.5 ci-dessous). Expérimentalement, la plus grande taille mesurée appartient à la classe de taille allant de 78 à 84 μm quelle que soit la puissance d'agitation appliquée. La population de ces grosses gouttes représente une fraction en nombre de moins de 1% relatif. Par conséquent, la taille maximale prédite est surestimée d'environ 30 microns par rapport à la mesure dans le cas d'une faible puissance spécifique d'agitation (0,5 $W.Kg^{-1}$). Pour des valeurs plus élevées de puissance spécifique d'agitation, la prédiction et la mesure sont en accord, la corrélation devient applicable.

Agitateur et volume du réacteur	Puissance spécifique ε (W/Kg)	Vitesse d'agitation N (rpm)	Nombre de Reynold Re (-)	Temps moyen de circulation t_{circ} (s)	Nombre de Weber (-)	Diamètre maximal des gouttes d_{max} (μm)	Taille minimal du tourbillon l_{micro} (μm)
Hélice Mixel TT 2 litres	0,2	265	$8,9 \cdot 10^4$	3,6	1347	-	24
	0,35	320	$1,1 \cdot 10^5$	3,0	1964	-	21
	0,5	360	$1,2 \cdot 10^5$	2,7	2486	-	19
Turbine Rushton 1 litre	0,5	340	$3,8 \cdot 10^4$	3,1	808	118	19
	0,75	390	$4,3 \cdot 10^4$	2,7	1063	100	17
	1,0	430	$4,7 \cdot 10^4$	2,5	1293	89	16

Tableau 3.5- Les valeurs calculées du nombre de Reynolds Re ; le temps moyen de circulation t_{circ} ; le nombre de Weber We ; d_{max} des gouttes et les taille minimales des tourbillons l_{micro} dans les différentes conditions expérimentales hydrodynamiques

Les diamètres des gouttes les plus faibles sont détectés dans la classe de taille allant de 12 à 20 μm et représentent moins de 0,1% de la population de gouttes. Ce constat vaut aussi pour toutes les granulométries effectuées au cours de l'émulsification, pas seulement lorsque la DTG est stabilisée. De plus, les tailles minimales des tourbillons l_{micro} calculées à l'aide de l'expression (6) sont de l'ordre de 16 à 24 μm (cf. tableau 3.5). La fraction des gouttes ayant un diamètre inférieur à cette échelle est très faible. C'est donc que dans toute la durée de l'émulsification, la brisure a lieu dans le domaine subinertiel de turbulence pour lequel les forces d'inertie sont plus importantes que les forces visqueuses et sont à l'origine de la brisure des gouttes [Maggiaris 2000]. L'utilisation de l'échelle l_{micro} comme une estimation de la taille minimale de goutte semble être appropriée dans notre cas. Soulignons que Zhou et Kresta [Zhou 1998a] ont montré pour plusieurs agitateurs que le nombre des gouttes plus petites que la microéchelle de Kolmogorov l_{micro} peut être élevé lorsque la puissance spécifique est faible ; ce qui signifie que la brisure n'a pas lieu tout le temps dans le domaine subinertiel mais aussi dans le domaine de dissipation visqueuse.

Le mécanisme de brisure domine dans tous les segments de taille des gouttes. Dans cette étude, l'absence de gouttes plus petites que la micro-échelle de Kolmogorov permet de supposer que la brisure est peu ou pas efficace pour les plus petites gouttes ou que les phénomènes de brisure et de coalescence de gouttes s'équilibrent progressivement. La modélisation de cette opération a été réalisée récemment et démontre que c'est la fréquence de brisure qui devient inefficace, la coalescence pour ces tailles de 20 μm ne joue pas de rôle prépondérant [Becker 2011]

3-2- Corrélation entre le $d_{3,2}$ et ε

L'équation (9) est une corrélation entre le diamètre moyen de Sauter $d_{3,2}$ et la puissance spécifique moyenne d'agitation ε . Pour chaque ratio TA/EGDS et pour les deux agitateurs utilisés, le $d_{3,2}$ est tracé en fonction de ε dans la figure 3.9. Il est alors possible par régression de déterminer la valeur de l'exposant de ε à partir des données expérimentales, et de la comparer avec la valeur théorique de -0,4. Les valeurs régressées sont regroupées dans le tableau 3.6. Elles doivent être traitées avec prudence étant donné que chaque valeur provient de la régression de seulement 3 points de conditions expérimentales.

	Exposants de l'équation (9)		
	TA/EGDS = 0,1	TA/EGDS = 0,5	TA/EGDS = 1.0
Hélice Mixel TT	-0,34	-0,32	-0,32
Turbine Rushton	-0,34	-0,29	-0,28

Tableau 3.6- Les valeurs des exposants de l'équation (8) pour différents types d'agitateur et différents ratios TA/EGDS

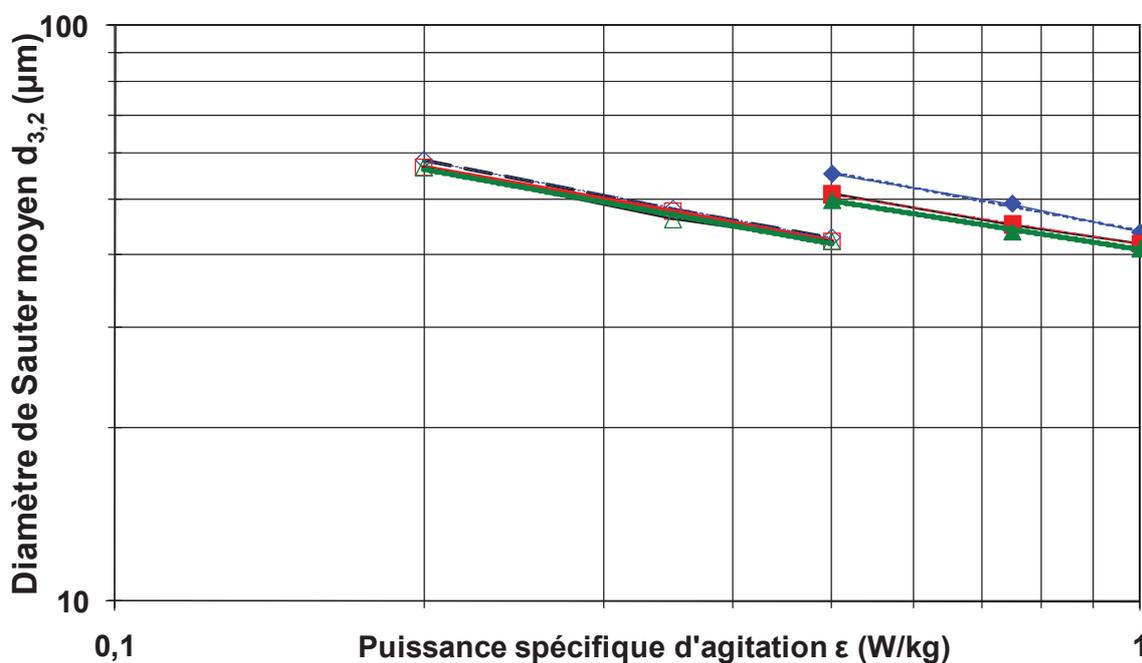


Figure 3.9- Le diamètre moyen de Sauter $d_{3,2}$ à l'équilibre pour l'hélice à pales minces (symboles vides) et la turbine Rushton (symboles pleins) et pour les différents ratios TA/EGDS (\blacklozenge :0,1; \blacksquare :0,5; \blacktriangle :1)

Ces valeurs expérimentales sont inférieures à la valeur théorique et diffèrent de celles présentées par Pacek et al. [Pacek 1999] qui sont comprises entre -0,41 et -0,72 pour six agitateurs différents. De tels écarts entre les valeurs semblent démontrer que les hypothèses utilisées ne sont pas compatibles avec les présents résultats. Sur la base d'une étude expérimentale avec plusieurs autres agitateurs, Zhou et Kresta [Zhou 1998a] ont déjà mis en question cette corrélation qui suppose qu'il y a une proportionnalité entre $d_{3,2}$ et d_{max} .

3-3- Temps à l'équilibre et forme de la DTG stable

Leng et Calabrese [Leng 2004] ont rapporté plusieurs travaux réalisés dans les années 90 à propos du temps minimal de recirculation à appliquer pour obtenir une DTG stabilisée, dans le cas d'une dispersion liquide/liquide diluée. Les gouttes de l'émulsion doivent passer plusieurs fois à travers la zone pour être brisées progressivement. Le nombre de passages dans le voisinage le plus proche de l'agitateur dans le but de parvenir à une DTG stable a été estimé à environ un millier [Leng 2004]. Selon les conditions d'agitation de notre étude, la durée moyenne de recirculation du fluide est comprise entre 2,5 et 3,6 secondes (cf. tableau 3.5). Le temps nécessaire pour atteindre la DTG d'équilibre pourrait alors être évalué à 2500 - 3600 secondes, ce qui correspond seulement à un quart ou à un tiers de la durée minimale d'émulsification nécessaire estimée lors de nos essais (environ 2 à 3 heures). Ce grand écart peut être expliqué par l'évolution de la technique de mesure de la taille des gouttes. Dans la première heure de l'émulsification, la DTG évolue très rapidement et sa variation est facile à détecter avec les techniques *ex situ* de mesure de taille utilisées dans les premières études publiées. Après une heure d'agitation, nous constatons une évolution beaucoup plus lente de la DTG. L'emploi de la sonde video *in situ* apporte ainsi une information complémentaire aux mesures déjà réalisées. Ainsi il serait préférable de tenir compte de trois à quatre mille passages de l'émulsion dans la zone de cisaillement de l'agitateur afin de s'assurer la stabilisation définitive de la distribution de taille des gouttes.

Leng et Calabrese [Leng 2004] ont également travaillé sur la prédiction de la DTG stabilisée une fois le $d_{3,2}$ estimé. Il est supposé que l'allure et l'étendue de la DTG sont peu sensibles aux caractéristiques géométriques et à l'échelle du réacteur agité. Pour une phase dispersée de faible viscosité, on suppose que la répartition en volume de la taille des gouttes présente une forme gaussienne, avec une valeur de la taille moyenne normalisée notée X_m , exprimée comme le ratio $d_{4,3}/d_{3,2}$ et valant 1,07 d'une part, et avec un coefficient de variation en volume CV_V égal à 0,24 d'autre part. Les valeurs de X_m et de CV_V sont ainsi calculées pour la DTG finale de chaque essai et sont présentés dans les tableaux 3.3 et 3.4. La figure 3.10 présente la distribution cumulée en volume des tailles de gouttes pour deux essais représentatifs obtenus avec les deux agitateurs, et compare les distributions expérimentales et

prédites. Quelles que soient les conditions opératoires, les valeurs expérimentales de X_m (environ 1,03) sont proches des valeurs de la littérature (1,07). En revanche, les valeurs expérimentales des CV_V sont significativement inférieures aux valeurs proposées de la littérature. L'étendue de la répartition expérimentale en volume est plus resserrée que prévu, ce qui est bien visualisée dans la figure 3.10.

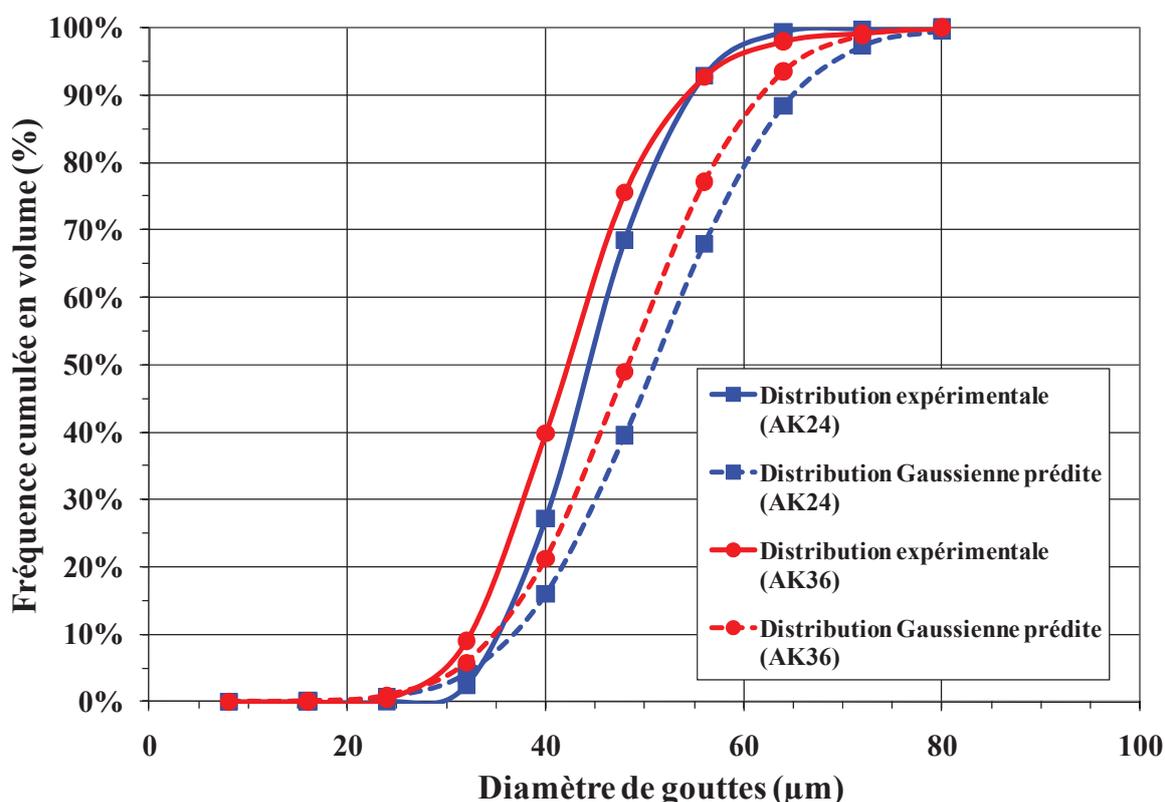


Figure 3.10- Distribution de taille des gouttes à l'équilibre pour les essais AK24 et AK36 : comparaison des distributions expérimentales et des distributions Gaussiennes prédites

4- Conclusions

Un procédé d'émulsification d'une émulsion H/E diluée a été réalisé dans un réacteur agité et a été suivi en temps réel avec une sonde optique *in situ*. Les séquences vidéo ont été régulièrement enregistrées. Les images extraites des séquences vidéo ont été traitées automatiquement par une procédure d'analyse d'images basée sur une transformation circulaire de Hough. Les diamètres de plusieurs milliers de gouttes sont mesurés ce qui va bien au-delà du nombre minimal requis de gouttes à prendre en compte pour établir de manière fiable une distribution de tailles de gouttes.. Il est alors devenu possible de suivre précisément l'évolution temporelle de la DTG. Ce suivi expérimental de la taille des gouttes a été appliqué à une émulsion pour laquelle une plage de températures assez élevées doit être

respectée afin d'éviter la solidification de la phase dispersée. Cet avantage de mesure *in situ* à chaud de la DTG est à souligner et est appréciable lorsque l'opérateur est confronté à une émulsion cristallisable. En outre, grâce au développement de cette technique de mesure *in situ* couplée à un traitement d'analyse automatique des images, l'optimisation du procédé d'émulsification (dans des conditions diluées) dans un réacteur de laboratoire dont la géométrie est intrapolée d'un réacteur industriel agité est désormais possible.

Une augmentation de la puissance spécifique apportée par l'agitateur a permis de réduire le diamètre des gouttes et l'étendue de la distribution de taille. Il est le paramètre de premier ordre influençant la DTG finale car il joue un rôle majeur sur le mécanisme de rupture des gouttes qui contrôle cette émulsification. En effet, on peut considérer que l'influence des mécanismes de coalescence est faible compte tenu de la forte dilution. Dans une moindre mesure, l'augmentation du taux du tensioactif a également eu un impact favorable sur la réduction du diamètre des gouttes et sur le rétrécissement de la distribution de la taille, principalement par son action de stabilisation de l'interface H/E. Il a été un paramètre de seconde importance dans cette étude.

Les distributions finales des gouttes étaient similaires quel que soit le type d'agitateur employé (cf. Annexe J). La turbine Rushton a permis une réduction plus rapide de la taille des gouttes dans la première heure d'agitation. Au contraire, la distribution de taille a tendance à être plus étroite avec l'hélice à pales minces lorsque le régime d'équilibre a été atteint. L'utilisation d'une turbine de Rushton au lieu d'une hélice à pales minces n'apporte pas un avantage décisif pour la production d'une répartition des gouttes de quelques dizaines de microns. En outre, l'hélice à pales minces apparaît comme un agitateur plus polyvalent car elle peut être utilisée par la suite pour la cristallisation de la phase dispersée d'huile à des températures inférieures à l'émulsification.

L'accord entre la plus grande taille des gouttes et le diamètre maximal des gouttes estimé avec une corrélation basée sur le nombre de Weber est obtenu à une vitesse d'agitation élevée. Le plus petit diamètre des gouttes mesurées correspond à la plus petite taille de tourbillons estimée avec la micro-échelle de Kolmogorov ce qui signifie que la rupture a toujours lieu dans le domaine subinertiel de turbulence. D'autre part, la durée nécessaire pour obtenir une DTG stable tend à être sous-estimée dans la littérature par un facteur de 3 à 4. La connaissance de cette durée est importante car dans un contexte industriel la maîtrise du procédé nécessite d'obtenir toujours les mêmes caractéristiques de l'émulsion d'une opération à une autre. Pour notre projet, il est désormais possible d'étudier la cristallisation de l'émulsion car la première donnée de départ est la distribution de taille de gouttes. L'emploi de sonde *in situ* va alors nous permettre de suivre la cristallisation des gouttes selon leur taille.

CHAPITRE IV

Etude de la solidification d'une émulsion Huile/Eau

Ce chapitre regroupe l'ensemble des observations et des mesures relevées lors de la cristallisation de l'émulsion. Nous commencerons par un suivi qualitatif en milieu stagnant et en milieu agité. Nous exposerons l'évolution des populations de gouttes et de particules relativement l'une de l'autre. L'impact de la concentration en tensioactif et de la puissance spécifique d'agitation est évalué puis nous déterminerons les cinétiques de nucléation primaire dans les gouttes à partir des mesures granulométriques. Nous rappelons enfin que les conditions opératoires des différents essais sont décrites au chapitre 2 dans les sections 5 et 6.

1- Suivi qualitatif de la cristallisation

Le phénomène de nucléation est un phénomène stochastique. C'est pourquoi des centaines d'événements de nucléation sont nécessaires avant d'appliquer une loi statistique sur les résultats afin d'obtenir un taux de nucléation [Revalor 2010]. Le nombre d'observations effectuées a été trop faible dans cette étude. L'objectif de l'étude en milieu stagnant était de localiser les lieux de nucléation au sein de la goutte. Celui de l'étude en milieu agité était de suivre l'évolution de la population de particules à partir de la population de gouttes.

1-1- En milieu stagnant

La première partie des observations en milieu stagnant a été effectuée avec des gouttes d'EGDS fondu qui ont été obtenues directement en milieu stagnant dans une solution gélifiée par de l'agarose (cf. premier protocole présenté au chapitre 2 section 5.1). On expose ici deux exemples représentatifs. Notons que les tailles de ces premières gouttes observées sont nettement plus importantes que celles issues d'une émulsification en milieu agité.

La figure 4.1 présente l'évolution de la cristallisation dans une goutte de 630 μm environ de diamètre, placée à 56°C (soit une surfusion de 4,7°C). Durant une trentaine de secondes, la goutte apparaît complètement liquide. Plusieurs zones troublées apparaissent (cf. figure 4.1b) en bordure et au sein de la goutte. Elles correspondent au développement par croissance d'une vingtaine de cristaux bien facettés (figures 4.1c à e). Il y a alors un rapide enchevêtrement des cristaux au fur et à mesure que le volume du liquide est consommé. D'autres gouttes complètement visibles dans le champ d'observation et de diamètres plus faibles (50 μm à 220 μm) demeurent à l'état liquide. La nucléation polynucléaire a eu lieu à l'interface et dans le volume de goutte. D'autres essais (non présentés ici) réalisés à plus faible sursaturation font apparaître le même enchaînement de mécanismes. Lorsque la surfusion est diminuée d'un facteur 2, pour un diamètre équivalent de goutte, le nombre de

germes diminue à quelques unités. Ceux-ci sont localisés systématiquement à l'interface liquide / liquide (coté huile).

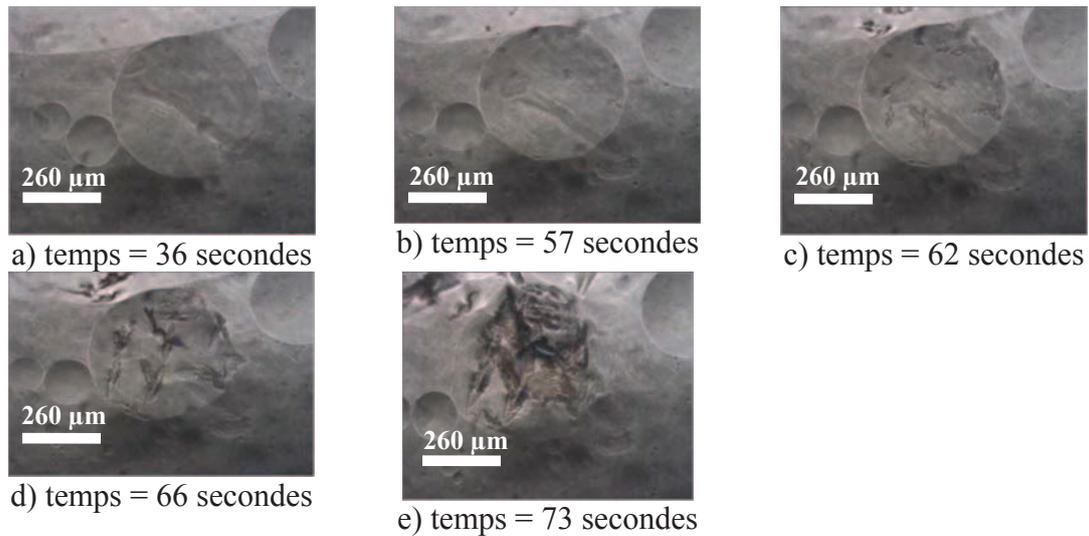


Figure 4.1 : Evolution de la cristallisation d'EGDS dans une goutte de 630 μm de diamètre maintenue à température de 56°C (surfusion de 4,7°C)

La figure 4.2 présente l'évolution de la solidification dans une goutte de 430 μm environ de diamètre, placée à 53°C (soit une surfusion plus importante de 7,7°C). La goutte est complètement liquide initialement, car le refroidissement du point de fusion à 53°C ne prend que deux minutes. Après 25 secondes, de très nombreuses zones troublées apparaissent au sein de la goutte (cf. figure 4.2.b), mais il n'est pas possible de les discerner précisément. Elles peuvent correspondre au développement par croissance de très nombreux germes. Après 25 secondes, une partie de la surface de la goutte est soudainement déformée. (cf. figure 4.2.b) pour laisser apparaître un solide polycristallin qui croît de manière dendritique très rapidement en quelques secondes. La phase liquide est chassée par le front principal de croissance. Nous pouvons supposer que les vitesses de croissance et de « démouillage » sont similaires car la goutte est repoussée par le front de croissance de la phase cristalline, qui crée une « queue » plus large que la goutte originale. Cette situation a déjà été décrite une fois dans la littérature lors d'une étude centrée sur le démouillage lors de la cristallisation de la stéarine émulsionnée dans l'eau [Spicer 2005]. Dans notre étude, nous n'avons jamais visualisé l'éjection de petits cristaux à travers l'interface H/E. Cela peut indiquer que la vitesse de démouillage n'a pas été trop rapide et que toutes les faces du solide sont restées en contact avec le cristal en croissance. On pourrait aussi souligner que dans ces conditions expérimentales, le volume de la particule finale est beaucoup plus grand que le volume d'huile initiale. L'hypothèse selon laquelle les volumes des particules et des gouttes sont similaires n'est désormais plus valide. Malgré l'intérêt de ces observations préliminaires, le protocole opératoire de la production de gouttes et de leur observation a été modifié afin de suivre la

cristallisation d'une distribution de gouttes ayant des caractéristiques plus représentatives de celle contenue en réacteur agité.

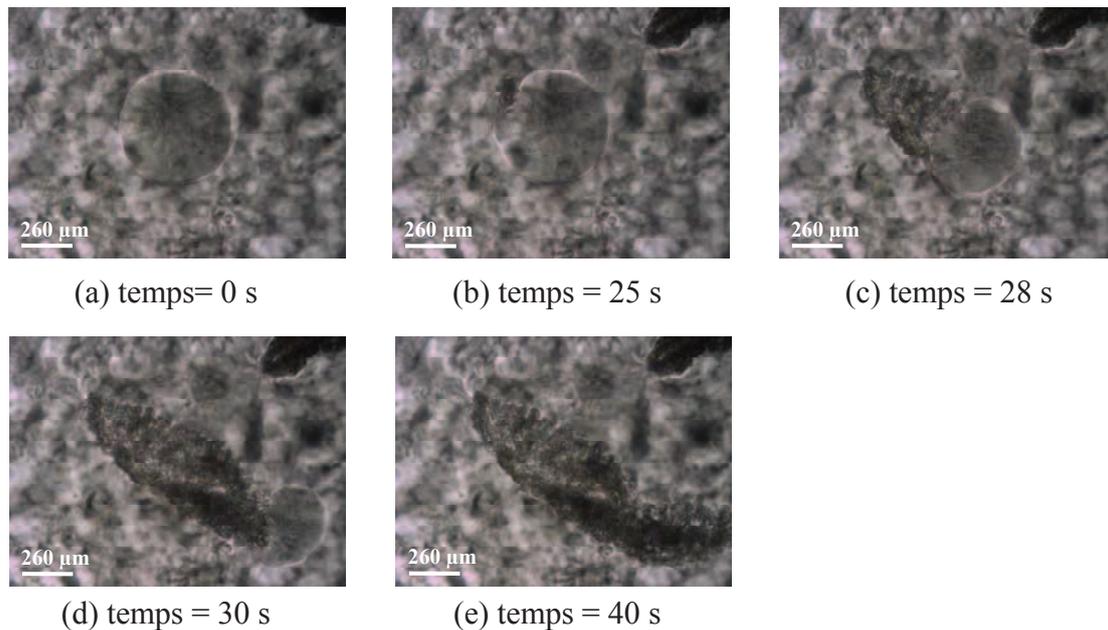


Figure 4.2- Evolution de la cristallisation de l'EGDS dans une goutte immobile (diamètre de $430 \mu\text{m}$; espace de travail optique de $1300 \times 975 \mu\text{m}^2$), à $T = 53^\circ\text{C}$ (niveau de surfusion de $7,7^\circ\text{C}$)

La deuxième partie des observations a été effectuée avec des gouttes générées dans un réacteur agité sous les conditions usuelles d'émulsification. Le diamètre des gouttes est de l'ordre de 25 à 45 μm , ce qui correspond à des gouttes ayant un volume mille fois plus petit que les précédentes. Les profils de refroidissement appliqués au milieu stagnant et au réacteur agité sont identiques. Une surfusion minimale d'environ 7°C est nécessaire pour que la cristallisation débute. Lorsque le diamètre des gouttes est réduit, la température de nucléation diminue progressivement.

La figure 4.3 présente la solidification d'une goutte qui est représentative de l'ensemble des observations. La présence du solide est détectée sur la surface interne de la goutte (voir la flèche sur la figure 4.3-b), induisant une légère déformation de l'interface liquide. Le temps d'acquisition de la caméra vidéo est d'environ 33 ms. Une augmentation de la vitesse d'enregistrement serait nécessaire si l'on souhaitait visualiser plus précisément l'événement de nucléation à cette interface liquide. Par la suite, un front de croissance se propage rapidement selon le diamètre de la goutte et la traverse en moins de 150 ms. Pour ce niveau de surfusion, le solide semble visuellement être poly-cristallin puisque aucune face cristalline importante n'a été observée. Cette séquence de nucléation primaire et de croissance des cristaux dans les gouttes limitées par une interface huile-eau a déjà été proposée dans la littérature sur un composé organique : la glycine [Allen 2002].

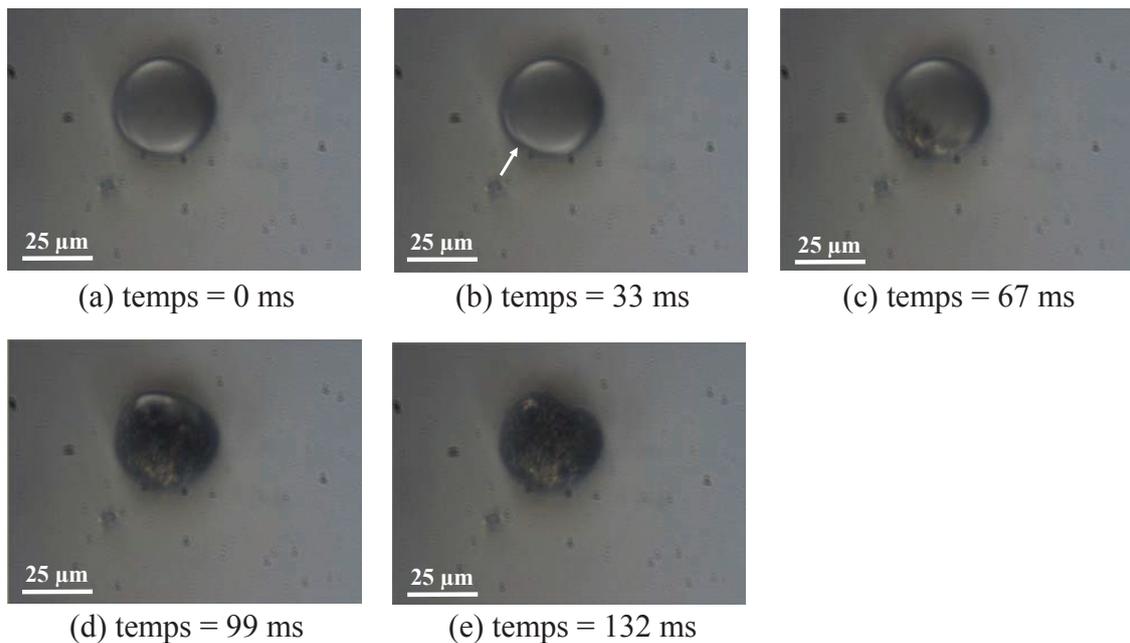


Figure 4.3- Evolution de la cristallisation de l'EGDS dans une goutte immobile (diamètre de $38 \mu\text{m}$; espace de travail optique de $125 \times 95 \mu\text{m}^2$), à $T = 53^\circ\text{C}$ (niveau de surfusion de $7,7^\circ\text{C}$)

1-2- En milieu agité

En observant les images prises lors des essais dans le réacteur sous agitation, la solidification des gouttes ne débute qu'à 52°C pour une rampe de 1°C/h à partir de 60°C . Auparavant entre 60 et 52°C , il n'y a qu'une seule population de gouttes. La fraction de particules augmente ensuite rapidement jusqu'à la fin du refroidissement à 30°C . A cette température finale il y a toujours quelques très fines gouttes présentes et il faut attendre plusieurs jours pour que la totalité de la phase huileuse dispersée se soit solidifiée.

On montre dans la figure 4.4 la solidification d'une goutte d'EGDS de $42 \mu\text{m}$ après une rampe rapide de refroidissement de 60 à 50°C . On observe sur la figure 4.4-b que le front de croissance de la phase solidifiée prend moins de $0,02$ seconde et que la solidification totale de la goutte est obtenue en moins de $0,08$ seconde. Etant donnée la durée des essais, une image est enregistrée toutes les 10 secondes. Puis que la durée de solidification est très inférieure à la durée entre deux prises d'images, les images recueillies contiennent des gouttes complètement liquides et des particules totalement solidifiées. Très rarement il y a une image présentant une goutte en cours de cristallisation (cf. figure 4.5).

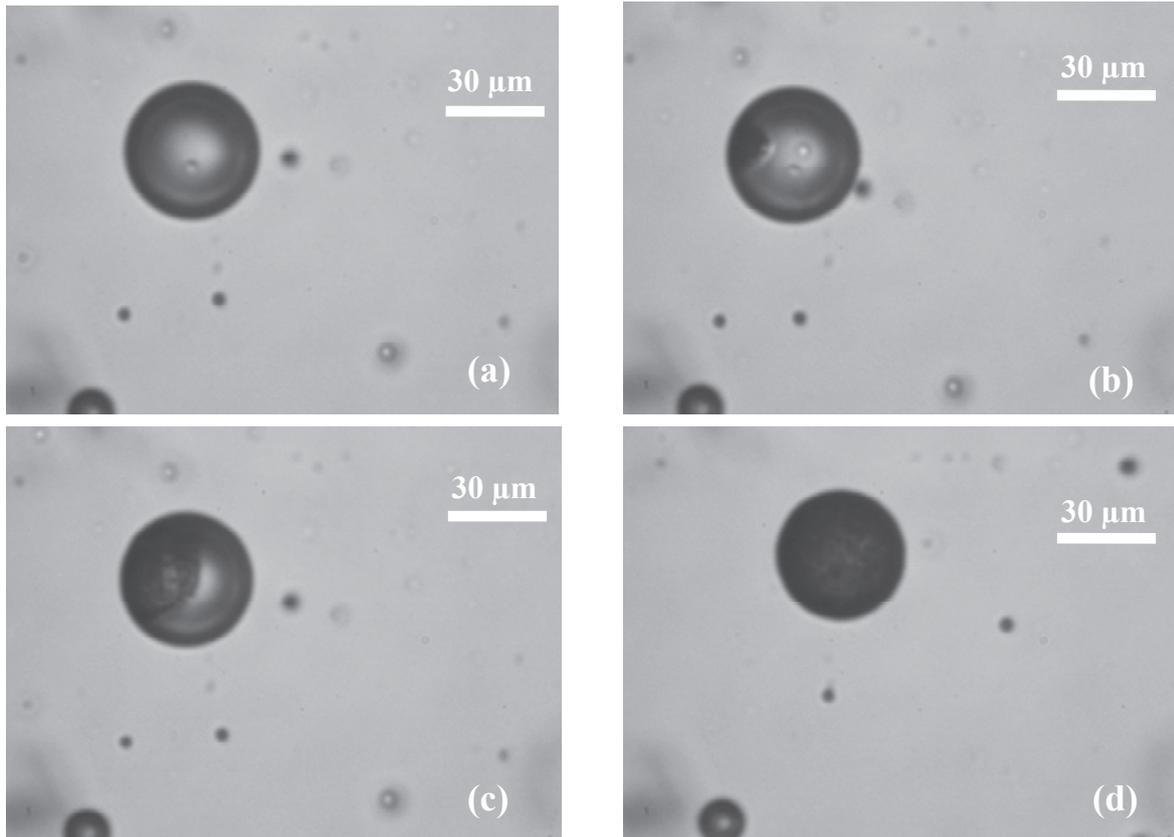


Figure 4.4 - Evolution de la cristallisation d'une goutte d'EGDS dans le réacteur au repos (diamètre de $42\ \mu\text{m}$ à $T = 50^\circ\text{C}$) à $t=0\ \text{sec}$ (a) ; $t=0,02\ \text{sec}$ (b) ; $t=0,06\ \text{sec}$ (c) et $t=0,08\ \text{sec}$ (d)

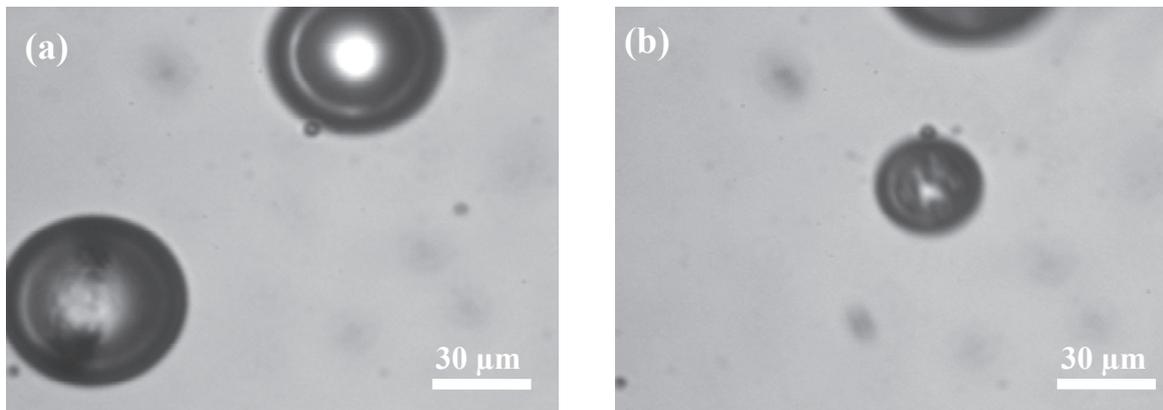


Figure 4.5 – Observation des zones solidifiées dans les gouttes d'EGDS dans le réacteur sous agitation à $T=59,5^\circ\text{C}$ (a) et après 3 heures à 59°C (b)

1-3- Comparaison des suivis qualitatifs en milieux stagnant et agité

Avec le même profil de refroidissement de $1^\circ\text{C}/\text{h}$, et pour les grandes gouttes présentant un diamètre supérieur à $45\ \mu\text{m}$, le niveau de surfusion nécessaire pour déclencher

la nucléation est d'environ 6 à 7°C pour les gouttes immobiles refroidies en milieu stagnant et de 6,3°C pour des gouttes refroidies en milieu agité. Il y a donc un accord qualitatif entre les temps d'induction relevés en milieux stagnant et agité. Pour les conditions opératoires suivies, l'incidence de l'hydrodynamique au voisinage des gouttes n'a pas eu d'impact sur le temps d'induction des premières nucléation. Les deux montages expérimentaux sont tout à fait complémentaires, puisque avec le premier, il est possible de localiser pour un petit nombre de gouttes la zone de nucléation, tandis que le second fournit des informations sur les temps d'induction sur un grand nombre de gouttes. Notons que les capacités d'observation du premier montage restent limitées à une ou deux gouttes par essai. Une possible évolution de l'observation en milieu stagnant serait soit de disposer d'une platine thermostatée par effet Peltier ayant de multiples puits, ou de dispositifs (puce microfluidique, injecteur capillaire) permettant de générer à façon des gouttes calibrées de quelques micromètres à quelques centaines de micromètres [Ildefonso 2011b ; Grossier 2011].

2- Suivi quantitatif *in situ* de l'évolution de tailles des gouttes et des particules

2-1- Reproductibilité des mesures

Avant d'étudier l'impact de paramètres opératoires sur les cinétiques de cristallisation, nous avons évalué la reproductibilité des mesures de taille de gouttes et de particules. La cristallisation de l'émulsion a ainsi été réalisée deux fois (essais AK68 et AK70), avec des conditions identiques de cristallisation (rampe de température de 1°C/h allant de 60 jusqu'à 30°C).

Le tableau 4.1 présente l'évolution des caractéristiques des distributions en nombre au cours du refroidissement et des fractions calculées en nombre et en volume des particules d'EGDS,, pour les deux expériences. D'un essai à l'autre, le diamètre moyen des gouttes diffère relativement de 8,5%, celui des cristaux de 3,7%. Les différences relatives en nombre et en volume des fractions du solide sont de 14,2% et 3,2%. Ces différences peuvent être attribuées aux incertitudes de mesure réalisées sur des faibles effectifs et à la nature stochastique de la nucléation. Les mesures des tailles des gouttes et des cristaux seront considérées par la suite comme suffisamment reproductibles pour cette étude. Un comparatif des distributions des tailles des gouttes et des particules à chaque température est présenté en annexe F.

AK68												
T(°C)	Gouttes					Particules					Fraction du solide	
	Taille moyenne (µm)	Ecart type (µm)	CV (-)	d ₁₀ (µm)	d ₉₀ (µm)	Taille moyenne (µm)	Ecart type (µm)	CV (-)	d ₁₀ (µm)	d ₉₀ (µm)	% nombre	% volume
55	28,8	11,7	0,41	13,8	41,8						0,0%	0,0%
52,5	24,4	9,2	0,38	12,6	36,3	41,0	8,7	0,21	29,8	52,2	30,4%	61,7%
50	19,8	7,5	0,38	10,3	29,5	34,3	10,4	0,30	19,8	47,2	61,5%	86,9%
45	18,0	5,0	0,28	10,1	24,5	33,0	10,0	0,30	21,5	46,3	85,1%	97,6%
40	14,3	3,3	0,23	10,1	18,5	31,2	10,5	0,34	17,6	46,0	87,4%	98,8%
35	11,3	2,5	0,22	8,9	14,5	29,9	11,5	0,38	15,0	44,6	89,5%	99,5%

AK70												
T(°C)	Gouttes					Particules					Fraction du solide	
	Taille moyenne (µm)	Ecart type (µm)	CV (-)	d ₁₀ (µm)	d ₉₀ (µm)	Taille moyenne (µm)	Ecart type (µm)	CV (-)	d ₁₀ (µm)	d ₉₀ (µm)	% nombre	% volume
55	27,2	11,3	0,42	12,8	41,7						0,0%	0,0%
52,5	23,5	9,5	0,40	11,4	35,6	40,3	9,5	0,24	28,1	52,5	25,8%	57,3%
50	18,2	7,7	0,42	8,5	28,0	34,7	9,4	0,27	22,7	47,6	49,0%	83,3%
45	15,6	5,5	0,35	8,4	22,5	33,8	10,7	0,32	20,1	46,8	71,9%	96,0%
40	14,5	5,0	0,35	8,0	21,0	30,0	9,8	0,33	17,5	42,5	78,6%	96,8%
35	13,3	4,0	0,30	8,2	18,5	31,9	10,0	0,31	19,1	44,9	85,5%	98,8%
30	9,4	1,8	0,19			25,7	11,7	0,46	13,3	41,5	95,6%	99,8%

Tableau 4.1- Evolution des caractéristiques de la distribution en taille des populations des gouttes et des particules et de la FS (exprimée en nombre et en volume), en fonction de la température, calculée à partir des mesures effectuées sur les essais AK68 et AK70

On choisit de représenter en détail l'essai AK70 ci-après car le nombre d'images traitées a été plus élevé que pour l'essai AK68.

2-2- Evolution temporelle des tailles des populations de gouttes et de particules

Un comparatif de la DTG et de la DTP pour chaque température est présenté en annexe F.

Entre 70 et 55°C, la distribution de taille des gouttes est demeurée inchangée quels que soient les essais réalisés. Ceci signifie que la stabilisation cinétique de la distribution en taille des gouttes à 70°C est conservée jusqu'à l'amorce de la cristallisation.

Les figures 4.6 et 4.7 montrent l'évolution respective des fonctions de densité de population des gouttes (DTG) et des particules (DTP) au cours du refroidissement pour l'essai AK70. Nous avons préféré ne pas utiliser de fonctions normées afin de mettre en évidence visuellement la proportion relative d'une population vis-à-vis de l'autre. Néanmoins, la somme des aires des courbes de DTG et de DTP est égale à 1.

Nous avons choisi de représenter les populations de gouttes et de particules au moyen d'une loi Normale calculée à partir de la taille moyenne et de l'écart type de la distribution (cf. chapitre 2 paragraphe 6.5). Néanmoins, lorsque la population tend vers les petites tailles, comme c'est le cas en fin de cristallisation pour la DTG, les plus petits diamètres calculés par la loi normale sont inférieurs au seuil de mesure avec la sonde vidéo ($8\mu\text{m}$). C'est pourquoi nous avons placé un trait pointillé vertical sur chaque graphe et nous discuterons pas des tailles en deçà de ce seuil.

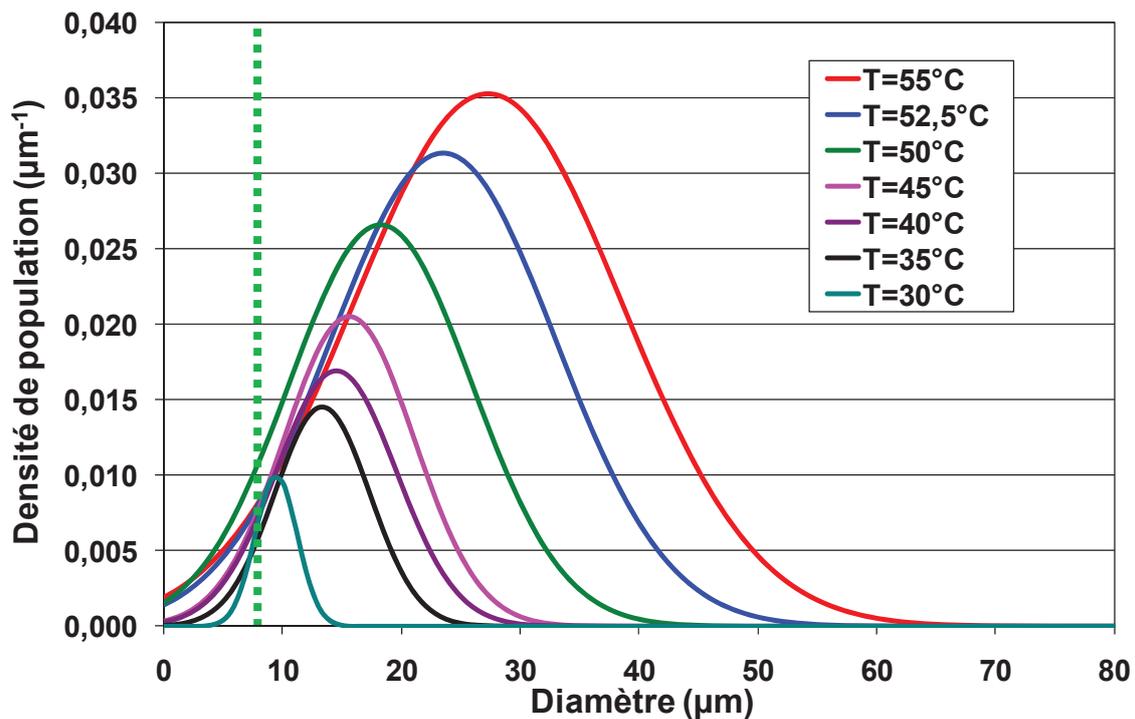


Figure 4.6- Evolution au cours du refroidissement de la fonction de la densité de la population des gouttes - essai AK70

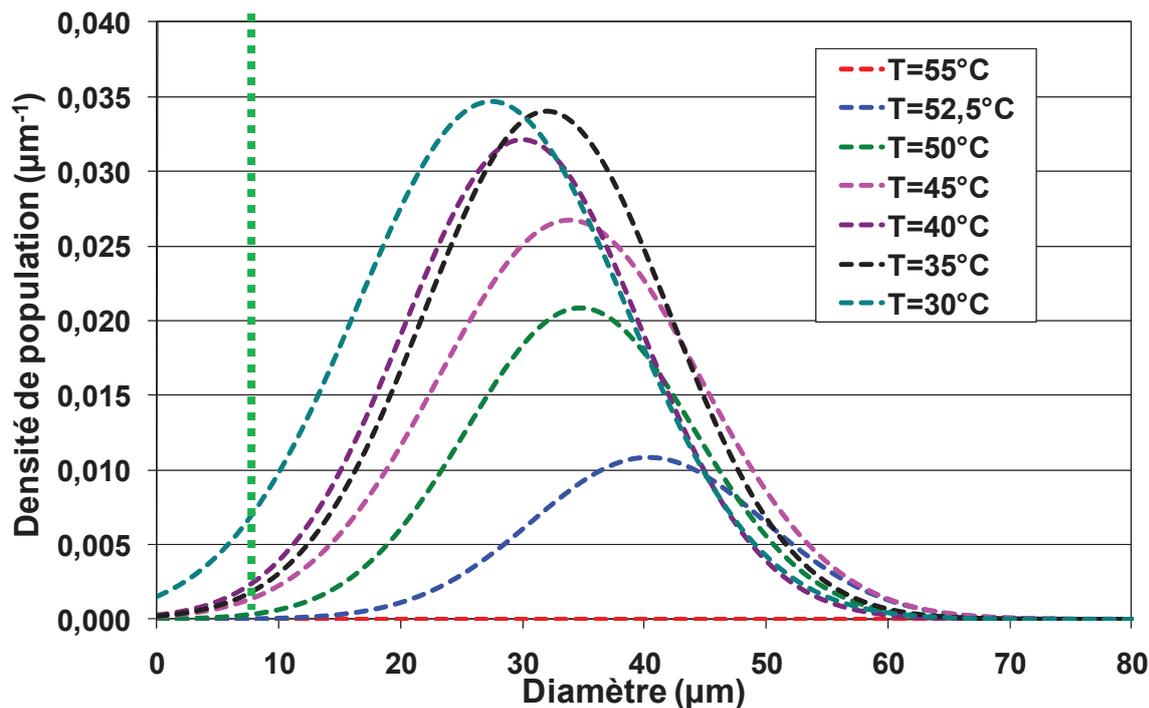


Figure 4.7- Evolution au cours du refroidissement de la fonction de la densité de la population des particules- essai AK70

La comparaison de l'évolution de la distribution en taille de gouttes (DTG) et de la distribution en taille de particules (DTP) est riche d'enseignement. Au dessous de 55°C, quelques particules solides apparaissent. Les gouttes vont cristalliser progressivement en fonction de leurs tailles. La nucléation et la croissance commencent d'abord dans les gouttes de plus grande taille et se poursuivent à l'intérieur de plus petites gouttes avec la diminution de la température. Ainsi La DTG se déplace lentement vers les plus petites tailles et la largeur de la distribution devient progressivement de plus en plus étroite. Ainsi la proportion relative de la DTG vis-à-vis de la DTP devient progressivement minoritaire.

La mesure de la DTP commence à partir de 52,5°C lorsqu'il y a suffisamment de particules solides détectées dans chaque image. La DTP est d'abord centrée sur les grosses particules et est assez étroite. Elle se déplace progressivement vers les plus petites tailles et la distribution s'élargit progressivement. La proportion relative de la DTP vis-à-vis de la DTG devient progressivement majoritaire.

2-3- Evolution des diamètres des gouttes et des particules

Les figures exposées ci-après montrent l'évolution ou au cours du refroidissement des tailles moyennes des gouttes et des particules (figure 4.8) et la comparaison du diamètre

moyen avec les d_{10} et d_{90} ainsi qu'avec les d_{\min} et d_{100} des gouttes (figure 4.9) et des particules (figure 4.10). Notons que d_{\min} est le diamètre minimal mesurée et que ce diamètre ne peut pas être plus faible que la limite de détection de $8 \mu\text{m}$.

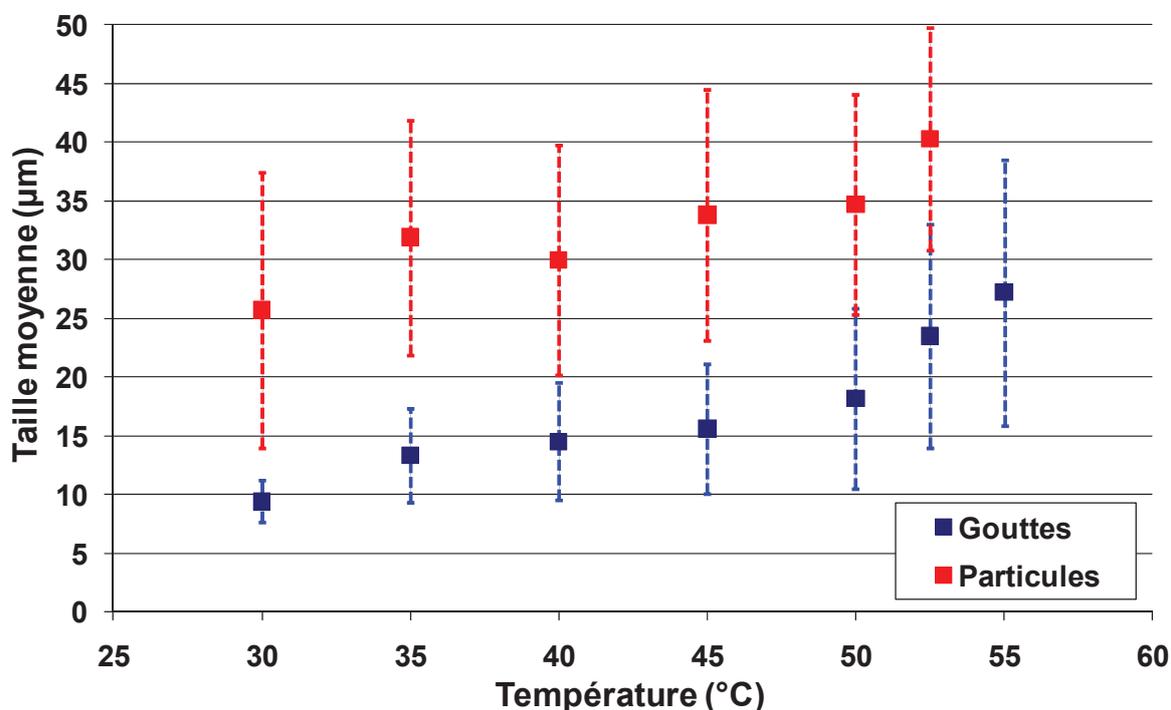


Figure 4.8- Evolution des tailles moyennes (symbole) et des écarts-types (traits tiretés) de la distribution des gouttes et des particules mesurées au cours du refroidissement (essai AK70)

La taille moyenne des gouttes et leur étendue sont de plus en plus faibles au cours du refroidissement. À 55°C , les gouttes sont étalées entre 8 et $75\mu\text{m}$, au final à 35°C , il reste des gouttes non solidifiées entre $8\mu\text{m}$ et $28\mu\text{m}$. Le d_{\min} est toujours constant car les plus petites gouttes seront les dernières à cristalliser. Elles seront donc présentes en permanence durant la cristallisation. Ce sont les diamètres des plus grosses gouttes (d_{100} et d_{90}) qui évoluent le plus au cours du temps, ce qui indique que pour une distribution donnée, la probabilité de nucléation est plus élevée pour les gouttes de la distribution ayant le plus grand diamètre.

Dans le même temps, la taille moyenne des particules diminue au fur et à mesure que les gouttes de plus en plus petites cristallisent. Cette fois-ci c'est le diamètre d_{100} qui est constant car les plus grosses particules ont été les premières à être présentes en suspension et demeurent tout au long de l'essai. De plus, ce diamètre d_{100} n'augmentant pas, cela veut dire qu'il n'y a pas agglomération de particules entre elles ou entre particules et gouttes en cours de refroidissement. Remarquons cependant que l'écart type de la distribution est rapidement étalé dès $52,5^\circ\text{C}$. Cet étalement progresse quelque peu avec le refroidissement. Dans le même temps l'écart type de la DTG diminue plus significativement. Ceci signifie que la

crystallisation est rapidement effective dans de très nombreuses classes de taille de gouttes, même si elle est plus fréquente pour les tailles les plus importantes.

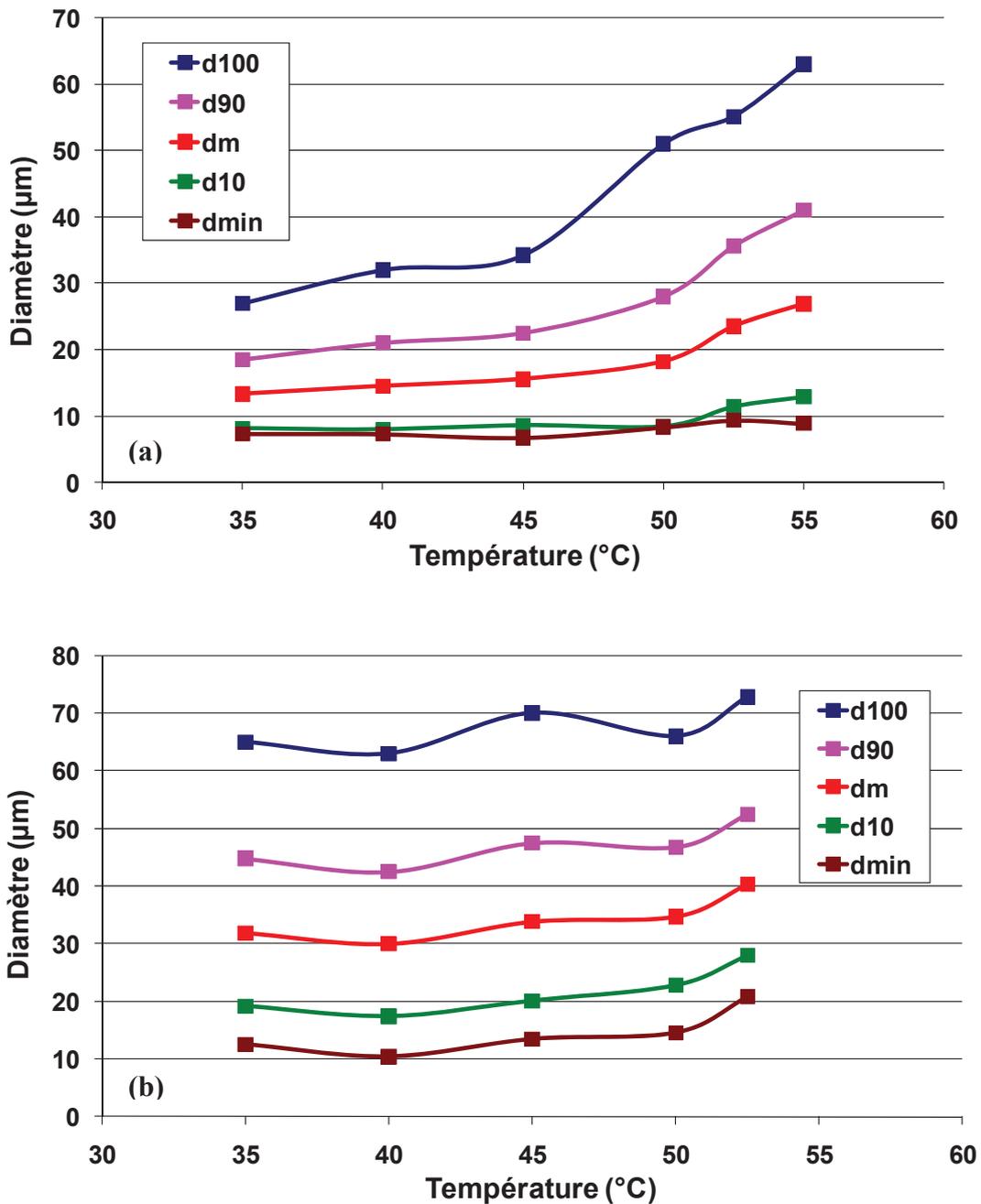


Figure 4.9- Evolution des diamètres d_{100} , d_{90} , d moyen, d_{10} et d_{min} des gouttes (a) et des particules (b) au cours du refroidissement (essai AK70)

Un mécanisme de nucléation secondaire due à des collisions entre gouttes et particules a été proposé dans la littérature [Hindle 2000 ; Mc Clements 1997]. Toutefois, en raison de la faible concentration de la phase dispersée d'huile (1% en poids), on n'a pas observé sur les images de collision entre les gouttes ou entre les gouttes et les particules au niveau de la zone

vidéo analysée. De plus, il n'y a pas d'accroissement de taille des plus grosses particules par agglomération. Un mécanisme de nucléation secondaire par collision n'est donc pas présent avec les conditions opératoires testées.

2-4- Comparatif des DTG et DTP

2-4-1- Evolution relative du d_{10} particules et du d_{90} gouttes

L'évolution relative de la DTG et DTP peut aussi être analysée par la comparaison des diamètres d_{90} de la DTG et d_{10} de la DTP (cf. tableau 4.1). Leurs valeurs sont assez semblables, montrant que la cristallisation progresse plutôt classe par classe de taille de gouttes. A un instant donné du refroidissement, les plus grandes gouttes encore présentes ont presque la même taille que les plus petites particules. Cela montre que les gouttes cristallisent très progressivement à partir de grandes jusqu'aux petites tailles au fur et à mesure que la température diminue. Ce résultat peut s'expliquer en partie par la dépendance du temps d'induction vis-à-vis du volume des gouttes: les plus grosses gouttes cristallisent en premier avec un temps d'induction réduit à faible surfusion, et il est nécessaire d'avoir des temps d'induction plus importants à surfusion plus élevée pour cristalliser les plus petites. Ces observations soulignent l'impact de la mesure de la DTG sur le temps d'induction de la nucléation. Ils sont conformes avec les résultats antérieurs obtenus avec des mesures de la vitesse des ultrasons sur les émulsions polydisperses [Kashchiev 1998].

2-4-2- Comparatif de la DTG initiale et DTP finale

Il est désormais possible de comparer la distribution initiale de gouttes en l'absence de particules (DTG à 55°C) avec la distribution finale de particules (DTP à 30°C) pour laquelle la presque totalité des gouttes sont solidifiées (cf. figure 4.10 ci dessous). Il y a une bonne concordance entre ces deux distributions. Un examen qualitatif des particules au MEB (cf. figure 4.12) ont montré des particules denses arrondies dont les tailles correspondent aux gouttes initiales. Quelques particules apparaissent légèrement agglomérées avec très peu de points de contacts. C'est plus la préparation de l'échantillon pour le MEB qui a provoqué le rapprochement des particules sphériques. De ce résultat, nous pouvons conclure que chaque goutte a donné lieu à une particule solide de même diamètre. A l'instar de l'observation en milieu stagnant (cf. figure 4.3) il n'y a pas eu expansion du volume de la goutte lors de la cristallisation. Un comparatif pour l'essai AK68 est présenté en figure 4.10-b. Il existe un écart entre la DTG initiale et la DTP finale, mais celle-ci peut s'expliquer aisément par le fait

que l'essai AK68 a été stoppé trop précocement à 35°C, une part des gouttes n'ayant pas été cristallisée.

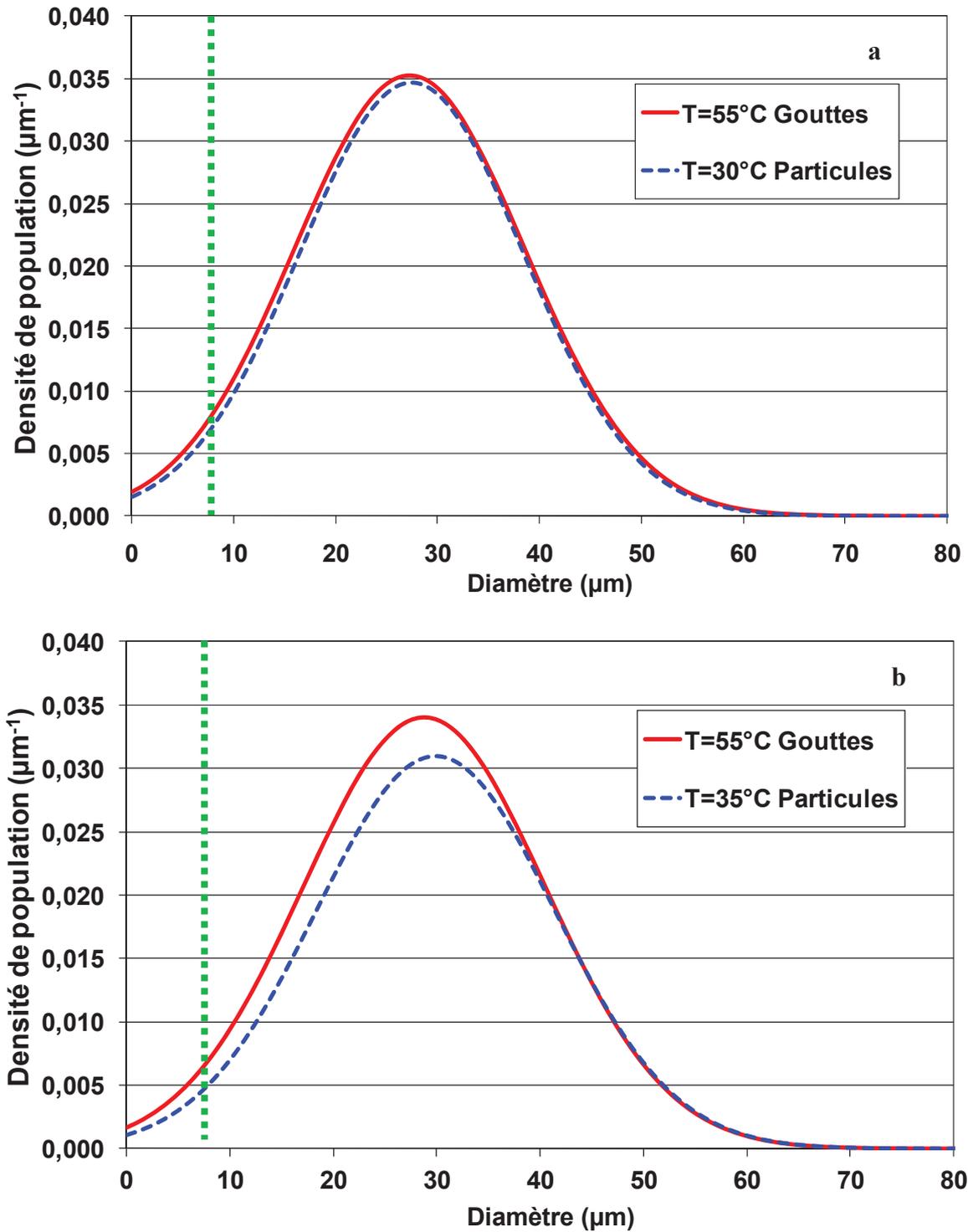


Figure 4.10- Comparaison entre la distribution de la taille des gouttes avant le début de la cristallisation à $T = 55^\circ\text{C}$ et la distribution finale de la taille des particules à $T = 30^\circ\text{C}$ pour l'essai AK70 (a) et à $T = 35^\circ\text{C}$ pour l'essai AK68 (b)

2-5- Evolution de la fraction en nombre et en volume des particules

La figure 4.11 présente l'évolution de la fraction solidifiée de la phase dispersée en fonction de la température, exprimée en nombre et en volume. La grande majorité du volume est cristallisé dans les premières heures du refroidissement, entre 55°C et 45°C. Ceci s'explique aisément car les gouttes les plus volumineuses cristallisent les premières. Ainsi la quasi-totalité du volume de la phase dispersée est solidifiée à 30°C (correspondant à une surfusion d'environ 25°C).

L'évolution de la fraction solidifiée en nombre est beaucoup plus progressive même si dans les premières heures une majorité des gouttes sont cristallisées. Notons qu'un nombre important de fines gouttes (15% environ) sont encore liquides à la température finale de 30°C, après 30 heures de refroidissement.

L'obtention d'une suspension exempte de gouttes liquides est du point de vu industriel un paramètre important afin d'éviter que des agglomérations entre gouttes et particules ou entre particules aient lieu dans les opérations de traitement en aval, au moyen de ponts liquides pouvant être « alimentés » par les gouttes résiduelles. Il est donc préconisé de réaliser un plateau isotherme à la fin de l'expérience jusqu'à la solidification totale de la phase dispersée.

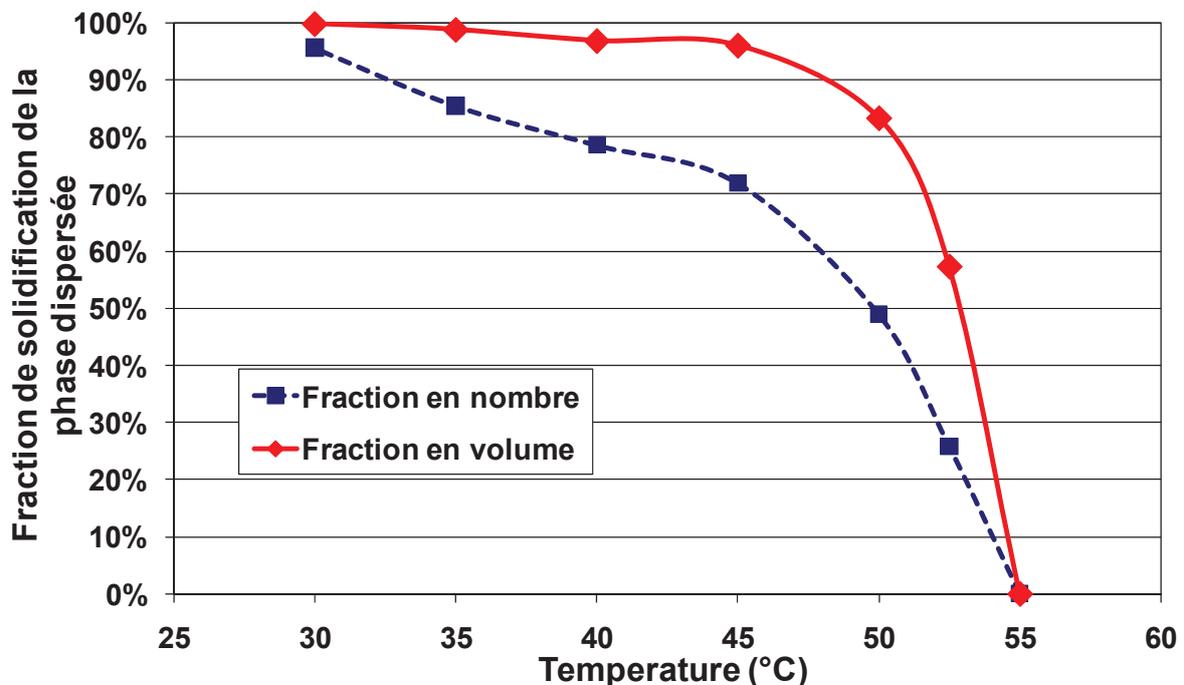


Figure 4.11- Evolution de la fraction solidifiée en nombre et en volume en fonction de la température essai AK70

2-6- Caractérisation MEB et DSC des particules finales

La figure 4.12 montre les photos MEB des particules séchées de l'essai de référence AK70. La vue d'ensemble des particules montre des particules individuelles quasiment sphériques. La vue rapprochée fait apparaître des particules denses. Il est raisonnable de penser que la totalité de la goutte s'est solidifiée dans son volume initial.

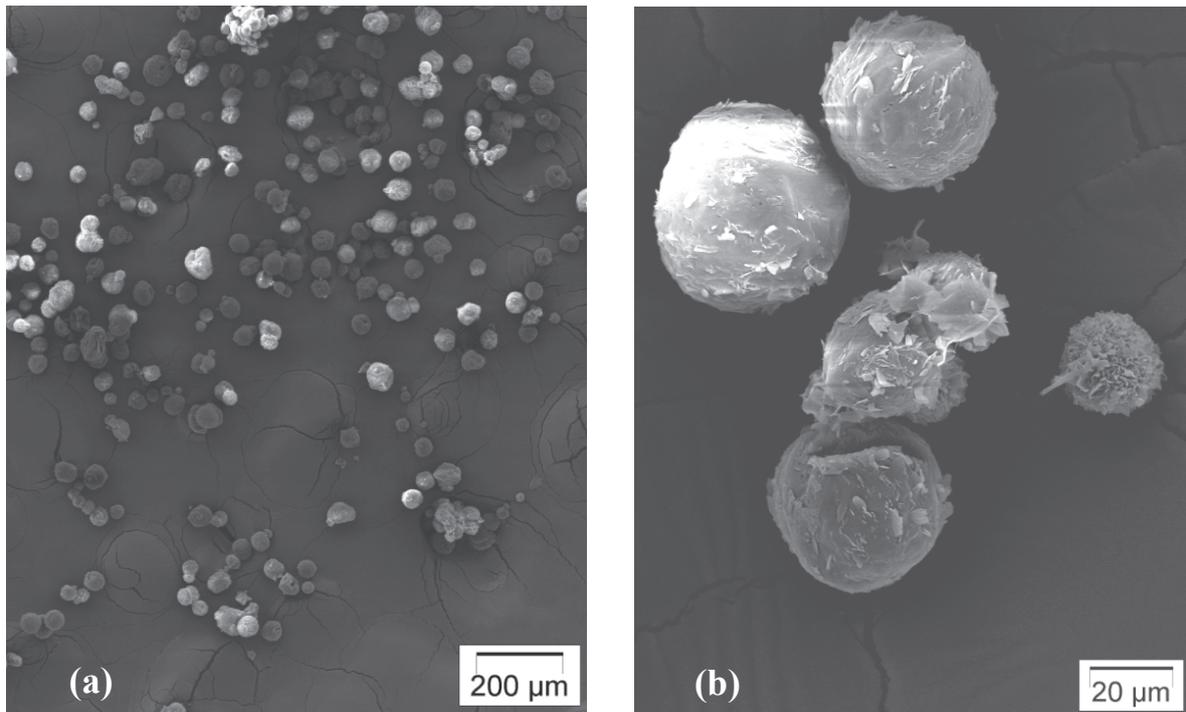


Figure 4.12- Images MEB des particules finales (essai AK70)

La figure 4.13 montre le graphe de l'analyse DSC de la poudre séchée des particules AK70. Une rampe de 2°C/min entre 30 et 90°C. Le graphe montre un seul pic de fusion correspondant à l'EGDS.

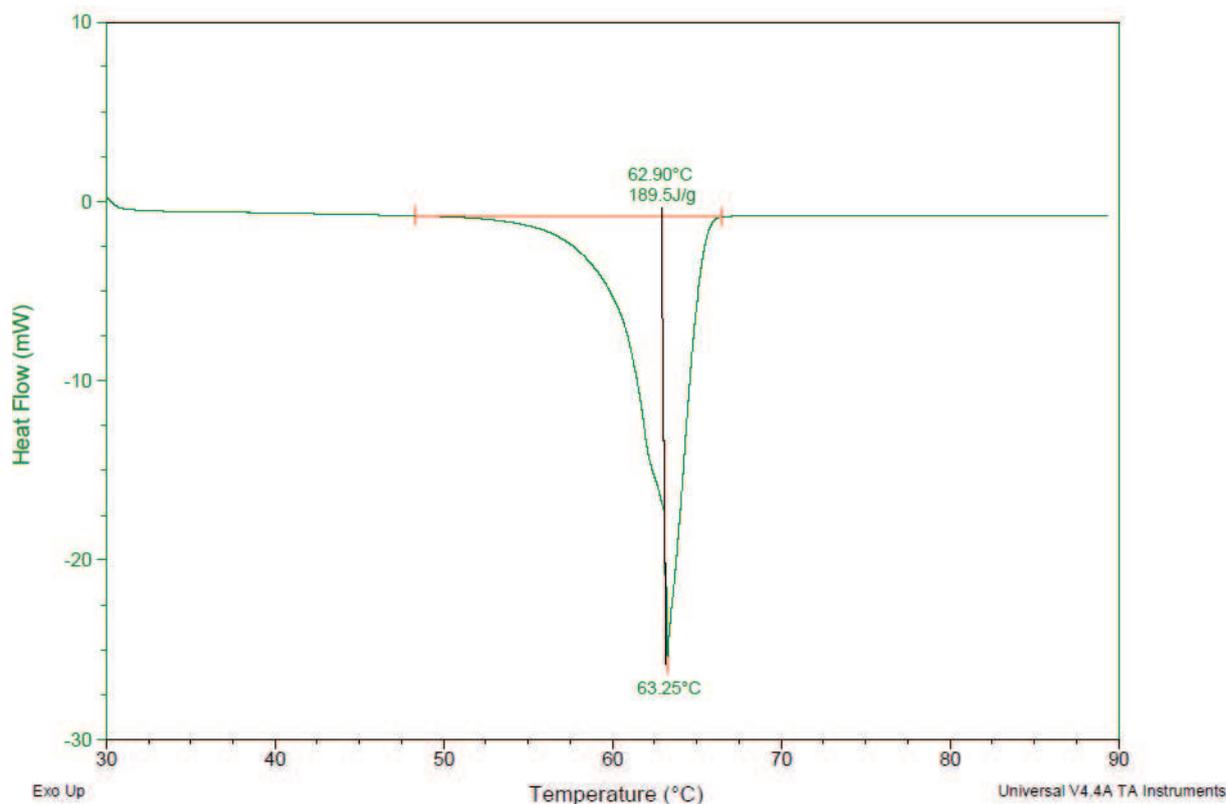


Figure 4.13- Analyse thermique des particules finales obtenues après séchage (essai AK70)

3- Effet de la concentration en tensioactif sur la cinétique de solidification

3-1- Premiers essais exploratoires

L'essai AK73 a été réalisé en ajoutant, la quantité du tensioactif juste nécessaire pour couvrir la surface totale des gouttes d'EGDS de taille moyenne de $30\mu\text{m}$. Cette quantité a été calculée en considérant qu'une molécule de tensio-actif couvre 20 \AA^2 de l'interface huile/eau. Ensuite, l'essai AK74 a été réalisé en ajoutant cinq fois plus de tensioactif que l'essai AK73 (détails des conditions opératoires dans le tableau 2.5 au chapitre 2). Ces quantités réduites de tensioactif sont relativement 500 (essai AK73) et 100 (essais AK74) fois plus faibles que celles de l'essai de référence. Dans les deux cas, une solidification de toutes les gouttes d'huile dès 59°C a été observée et une suspension assez limpide de cristaux d'EGDS de grande taille est obtenue (cf. figure 4.14). Ceci peut s'expliquer par le fait que la distribution en taille de gouttes en fin d'émulsification n'était pas stabilisée, et comportait des gouttes de grand volume car la couverture des interfaces par le tensioactif ne devait pas être suffisante. Dès que la phase dispersée a été sur-refroidie, la nucléation a pu survenir très rapidement,

entraînant une solidification de grandes gouttes. La majorité de la phase dispersée a pu cristalliser rapidement, ce qui a entraîné un éclaircissement visuel du milieu.

Pour pouvoir maintenir une émulsion stable avec une population de gouttes dont les tailles sont comprises entre quelques μm et $80\mu\text{m}$ tout au plus, le ratio tensioactif/EGDS a été maintenue supérieur ou égale à 0,02 (soit 25 fois moins que celui des essais de références).



Figure 4.14- Suspension des particules d'EGDS à 58°C (essai AK74)

L'essai AK69 est effectué avec une quantité de tensioactif 25 fois plus faible que l'essai de référence AK70. Afin de s'assurer que la stabilité de la distribution en taille de gouttes avant la cristallisation est obtenue avec cette plus faible teneur en tensioactif, un suivi temporel de cette distribution a été réalisé pour 24 heures d'émulsification. La figure 4.15 montre l'évolution de la distribution en taille de gouttes et le tableau 4.2 présente la taille moyenne et l'écart type de chaque distribution.

Temps d'émulsification (heures)	DTG		
	Taille moyenne (μm)	Ecart type (μm)	CV (-)
2	44,0	22,2	0,50
3	37,2	19,9	0,53
6	33,1	18,2	0,55
8	30,1	16,9	0,56
10	29,0	15,4	0,53
15	30,9	14,6	0,47
20	29,7	15,3	0,51
24	29,4	15,1	0,51

Tableau 4.2- Evolution des caractéristiques de la distribution en taille des populations des gouttes durant l'émulsification à 70°C en fonction du temps (essai AK69)

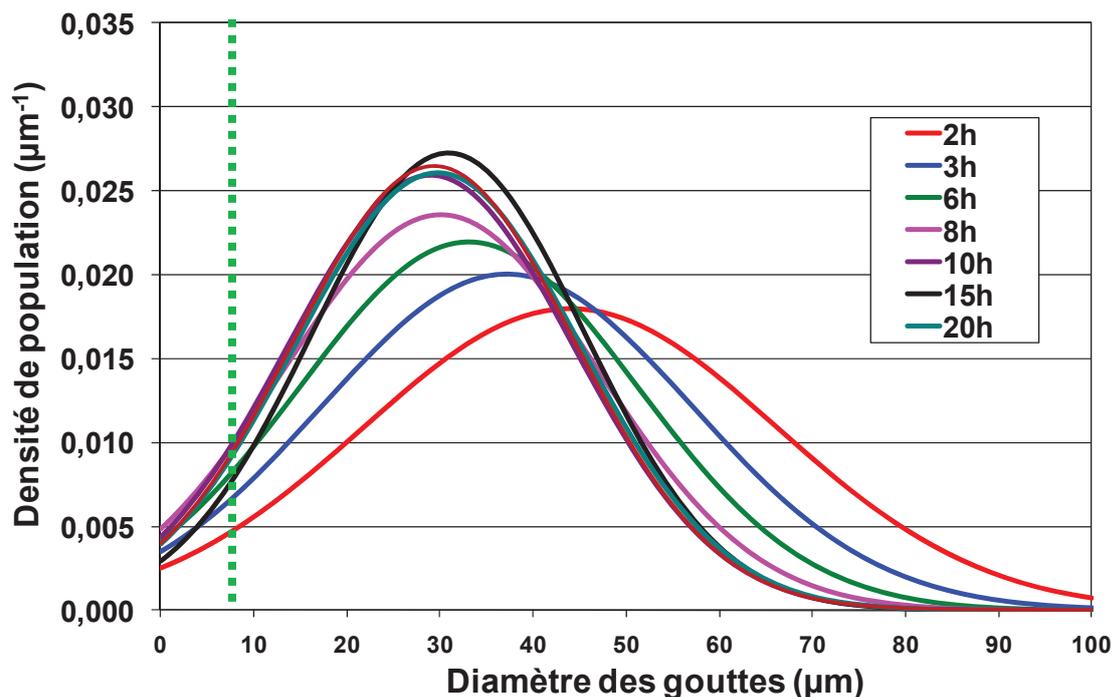


Figure 4.15- Evolution au cours du temps de la fonction de la densité de la population des gouttes durant l'émulsification - essai AK69

La stabilité de la distribution en taille de gouttes est acquise après 10 heures d'agitation à 70°C. Cette durée d'émulsification est supérieure à celle obtenue pour l'essai de référence (3 heures) sans doute en raison d'une concentration plus faible de tensioactif. La stabilisation de l'émulsion est donc bien acquise avant d'amorcer le refroidissement.

La figure 4.16 montre la comparaison des fonctions de la densité de population des gouttes à la température de 55°C (avant la solidification de l'émulsion entre l'essai de référence (AK70) et cet essai (AK69). On trouve que les deux graphes sont à peu près identiques et on peut ainsi aisément conclure qu'on part pour les deux essais de la même population de gouttes avant la solidification des gouttes.

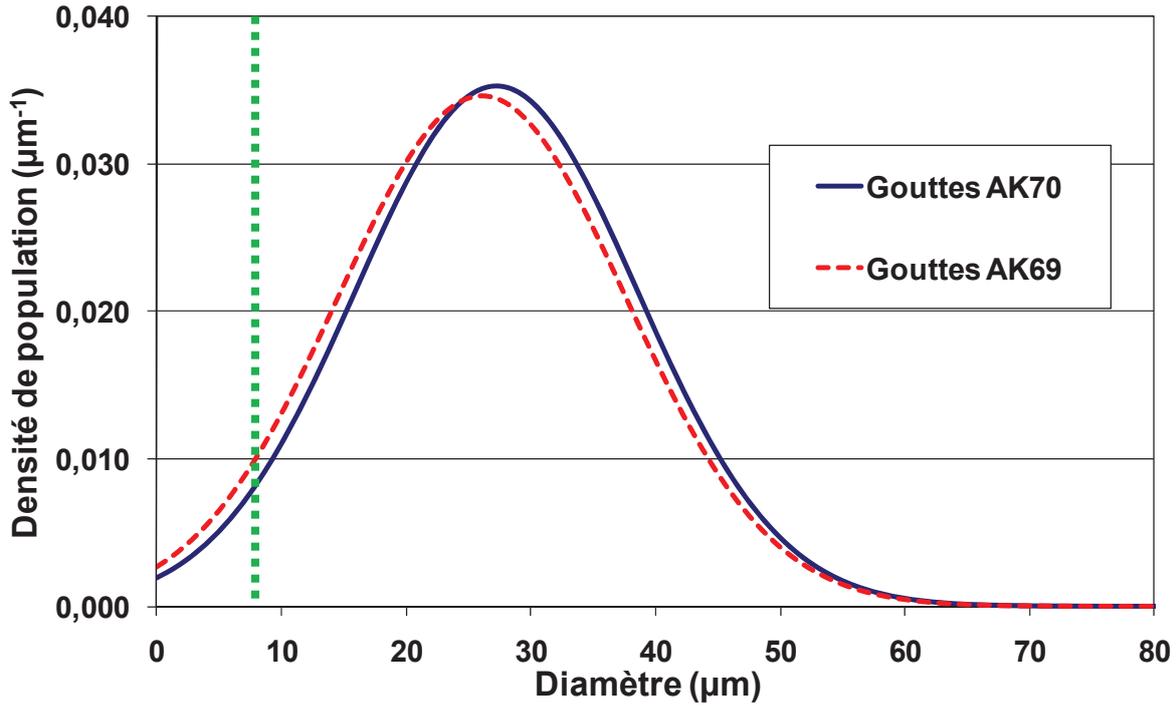


Figure 4.16- Comparaison des fonctions de la densité de population des gouttes à 55°C pour les essais AK69 et AK70

3-2- Comparaison avec l'essai de référence

3-2-1- Evolution des DTG et DTP en fonction du temps

Comme pour le cas de l'essai AK70, les figures 4.17 et 4.18 montrent les évolutions au cours de la rampe de refroidissement de la densité de la population des gouttes et des particules solidifiées.

Il n'y a pas de différence qualitative des évolutions des densités de population au cours du refroidissement relativement à l'essai de référence AK70. Les premières particules n'apparaissent qu'en dessous d'une température de 55°C. L'étendue de la distribution des tailles de gouttes diminue en fonction du temps (entre 55 et 40°C) et celle de la distribution des tailles de particules la remplace tout en s'élargissant entre 55 et 40°C.

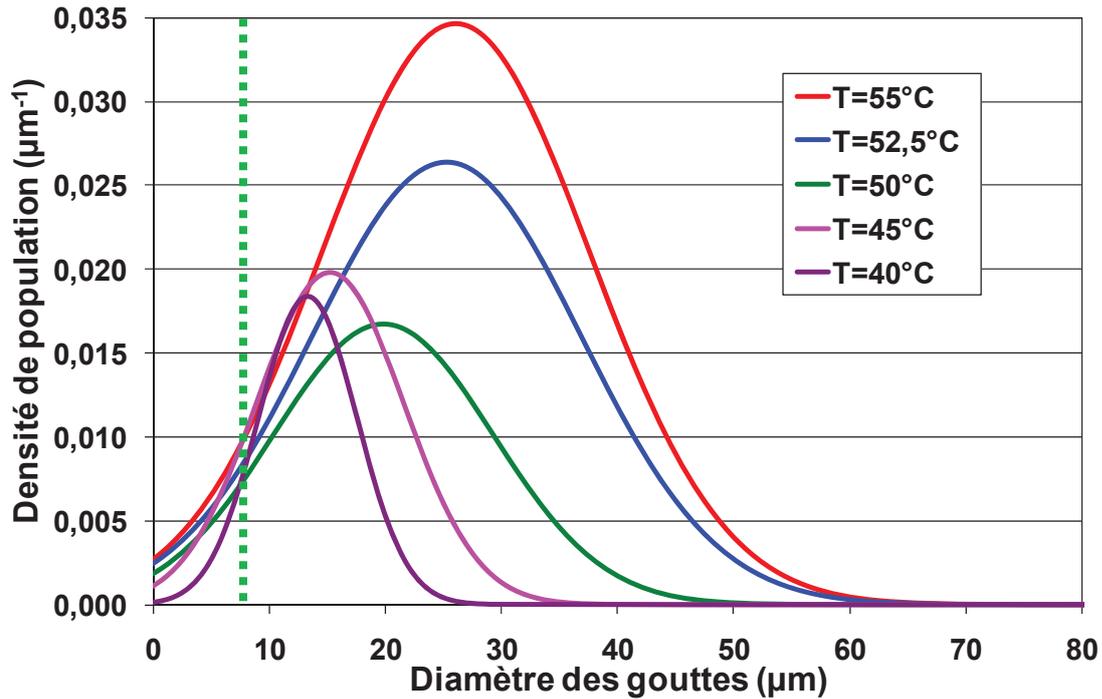


Figure 4.17- Evolution au cours du refroidissement de la fonction de la densité de la population des gouttes - essai AK69

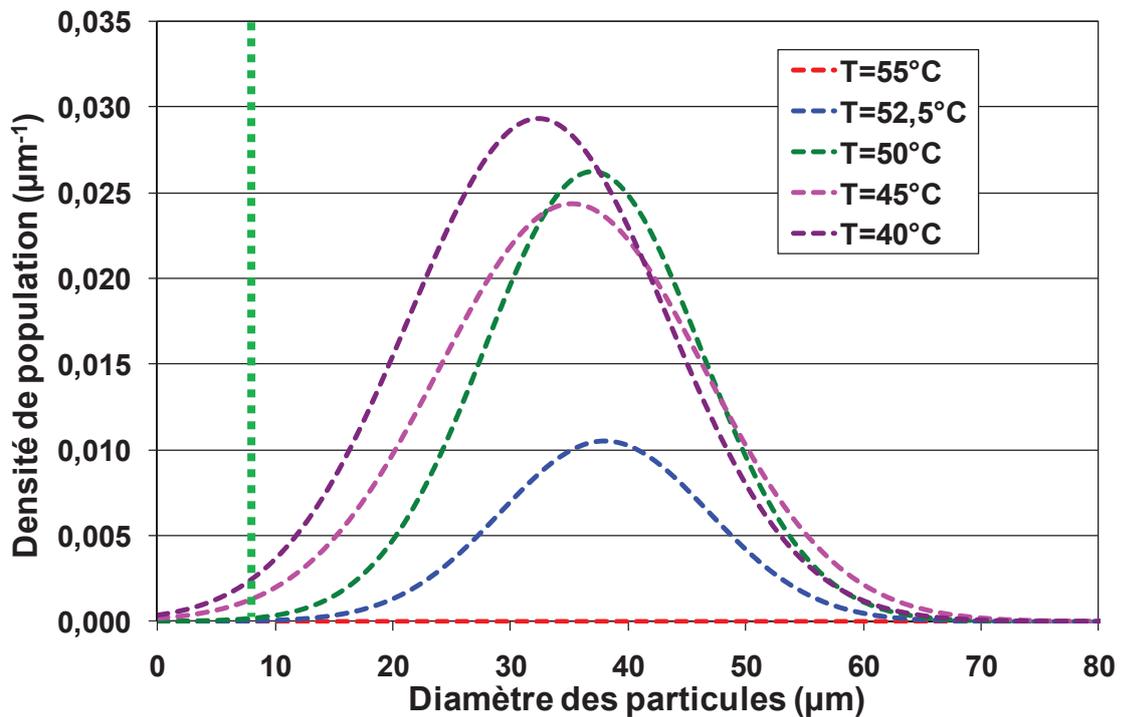
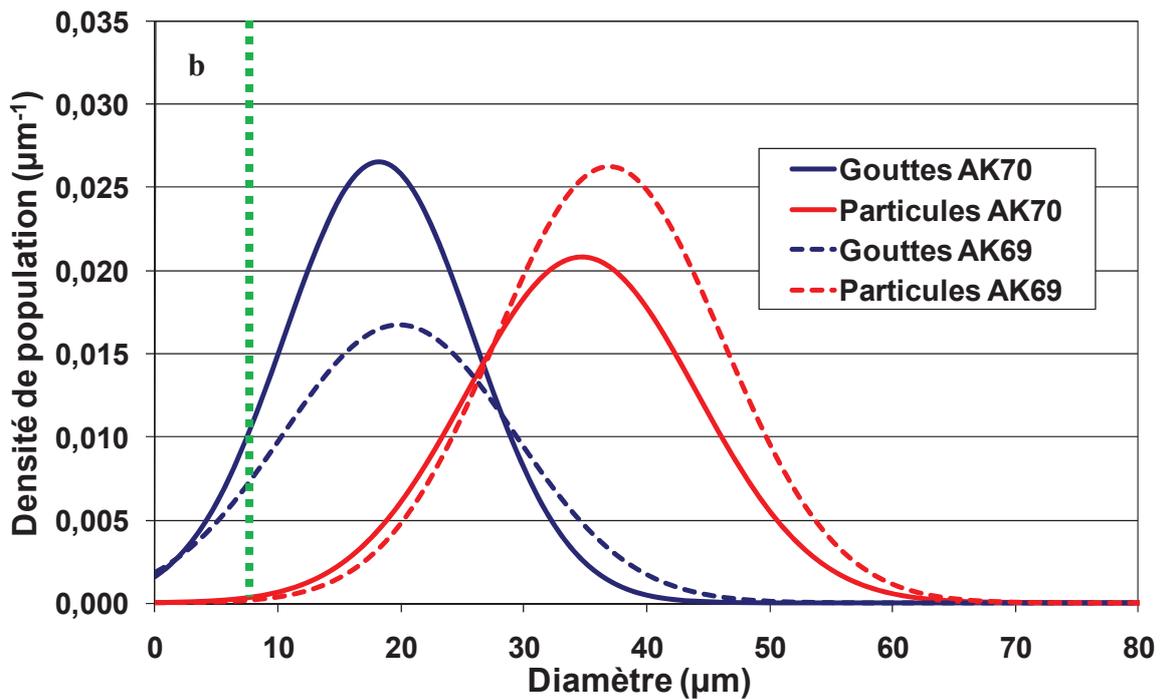
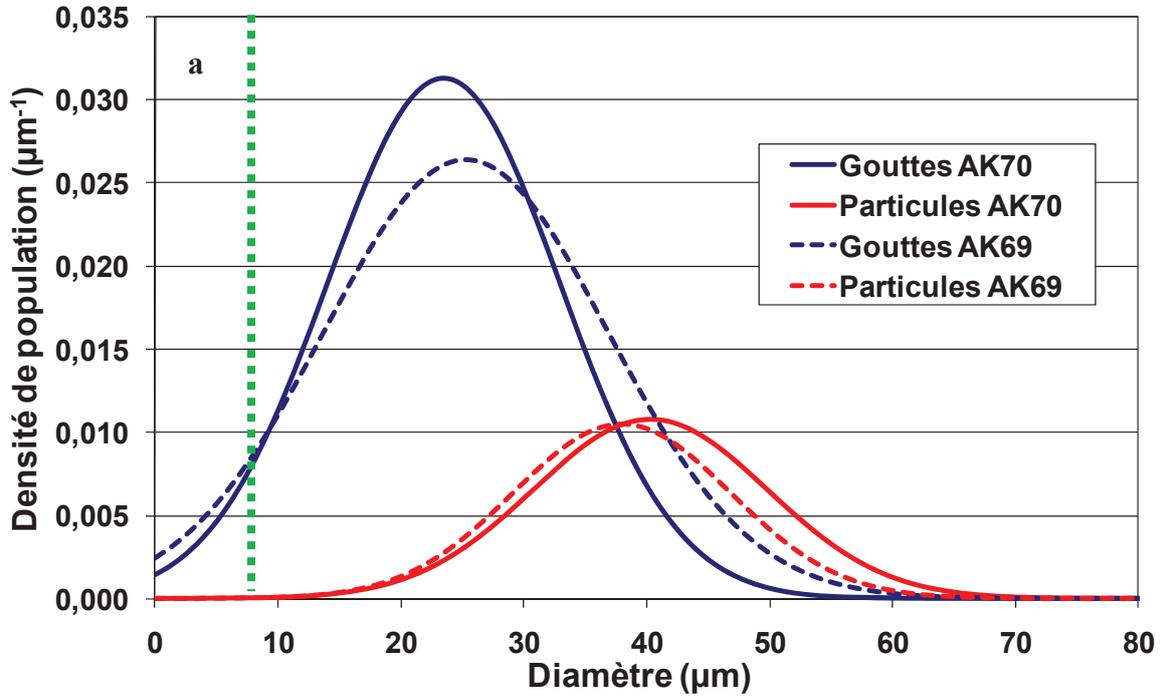


Figure 4.18- Evolution au cours du refroidissement de la fonction de la densité de la population des particules - essai AK69

La figure 4.19 permet de comparer qualitativement l'évolution de la densité de population des gouttes et des particules pour différentes températures de refroidissement. A

chaque température, les courbes de distribution des tailles des populations de gouttes et de particules sont proches. Des différences existent mais il n'est pas possible de les attribuer seulement au fait que la quantité de tensioactif est plus faible pour l'essai AK69. Ces écarts (cf. annexe I) peuvent s'expliquer par des incertitudes de mesure d'une part, et par la variation inévitable de la fréquence de nucléation primaire en raison de son caractère stochastique d'autre part.



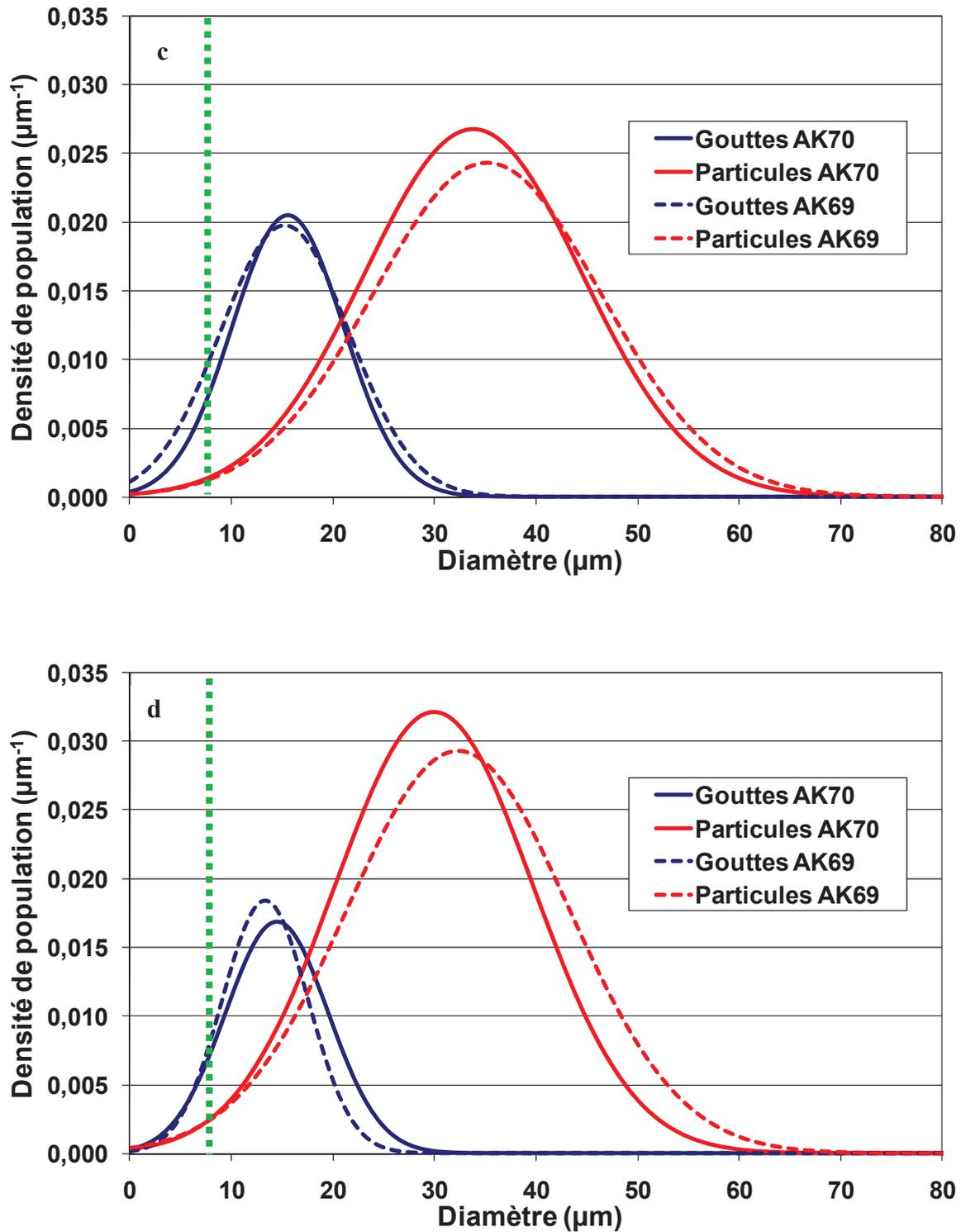


Figure 4.19- Comparaison de l'évolution au cours du refroidissement de la fonction de la densité de la population des gouttes et des particules pour les essais AK69 et AK70 : (a) $T=52,5^\circ\text{C}$; (b) $T=50^\circ\text{C}$; (c) $T=45^\circ\text{C}$ et (d) $T=40^\circ\text{C}$

3-2-2- Taux de solidification au cours du temps

La figure 4.20 montre la comparaison des évolutions des fractions solidifiées en nombre et en volume en fonction de la rampe de refroidissement entre les essais AK69 et AK70. Les courbes suivent la même évolution. Les valeurs des fractions solidifiées exprimées en nombre sont proches et en volume sont quasiment similaires (9% d'écart relatif).

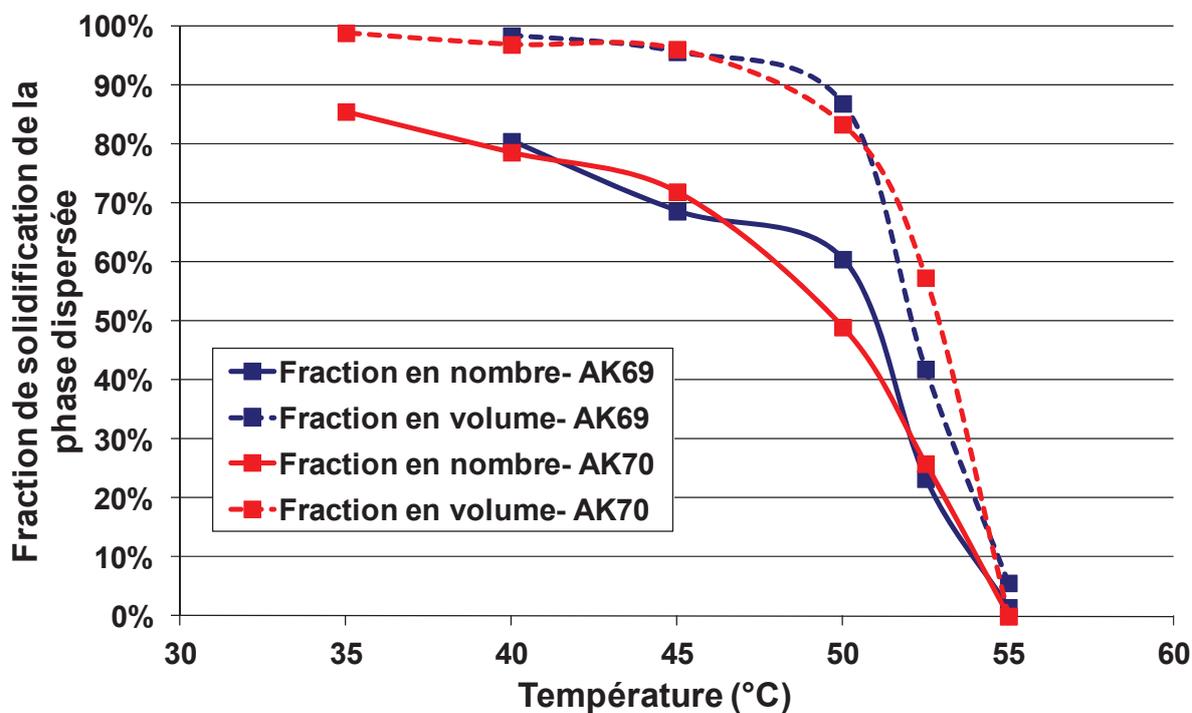


Figure 4.20- Evolution de la fraction solidifiée en nombre et en volume en fonction de la température – Comparaison des essais AK69 et AK70

3-2-3- Photos MEB et ACD

Les photos MEB obtenus lors de l'observation des particules finales de l'essai AK69 sont montrées dans la figure 4.21. On obtient des particules quasi sphériques résultant chacune de la solidification d'une goutte d'EGDS. Le graphe de l'analyse thermique par ACD, montré dans l'annexe G montre un pic unique de fusion correspondant à notre EGDS. Ces caractéristiques de faciès de particules et de fusion sont semblables à ceux observés sur les particules obtenues par l'essai de référence AK70.

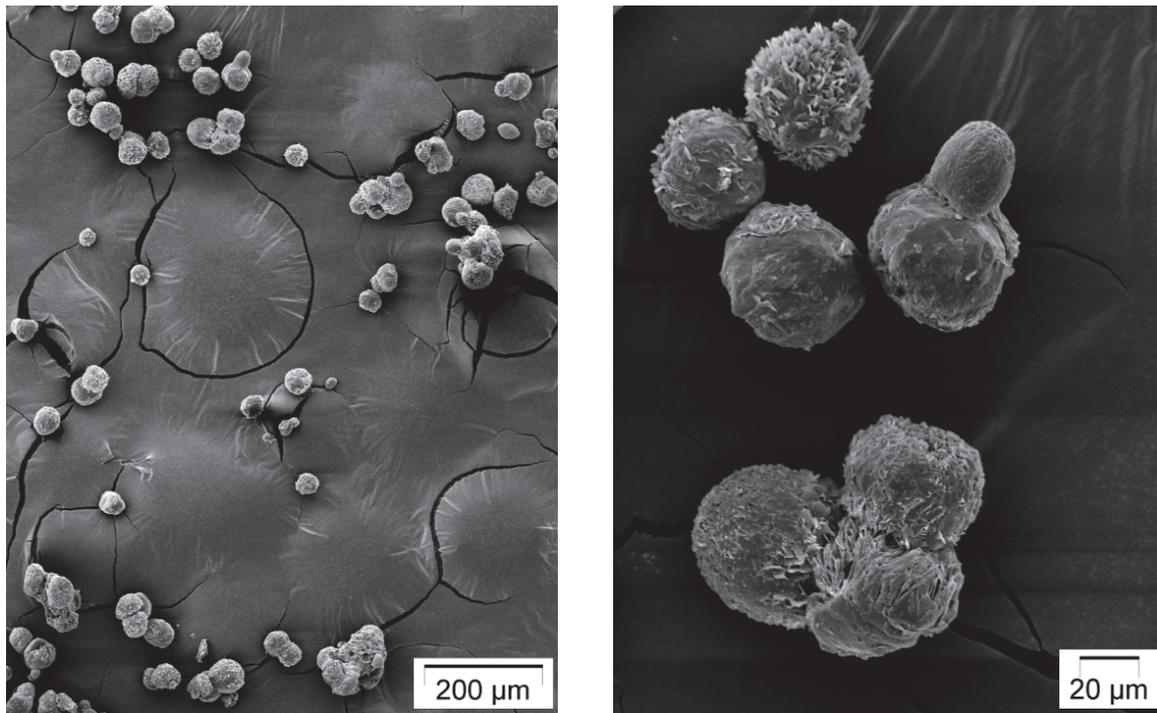


Figure 4.21- Images MEB des particules finales (essai AK69)

3-2-4- Conclusion sur l'effet d'une teneur réduite de tensioactif

Pour cette teneur réduite de tensioactif (25 fois moins), aucun effet significatif n'est constaté sur la dynamique de solidification des gouttes et sur les caractéristiques physiques des particules.

4- Effet de la puissance spécifique d'agitation

L'essai AK76 a été réalisé à une puissance spécifique d'agitation ($0,5 \text{ W.Kg}^{-1}$) plus forte que celle appliquée lors de l'essai AK69 ($0,2 \text{ W.Kg}^{-1}$).

La figure 4.22 montre l'évolution des tailles moyennes des gouttes et des particules au cours du refroidissement. Le comportement est identique aux essais de référence, à savoir que la cristallisation a lieu préférentiellement des plus grosses aux plus petites gouttes.

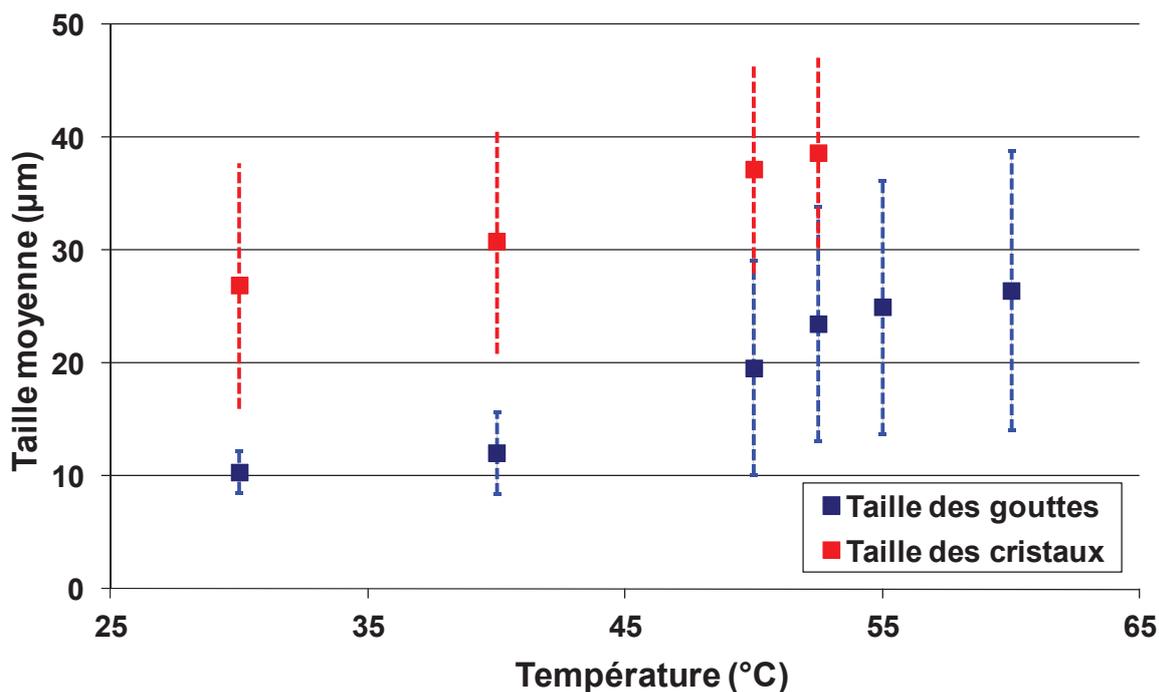
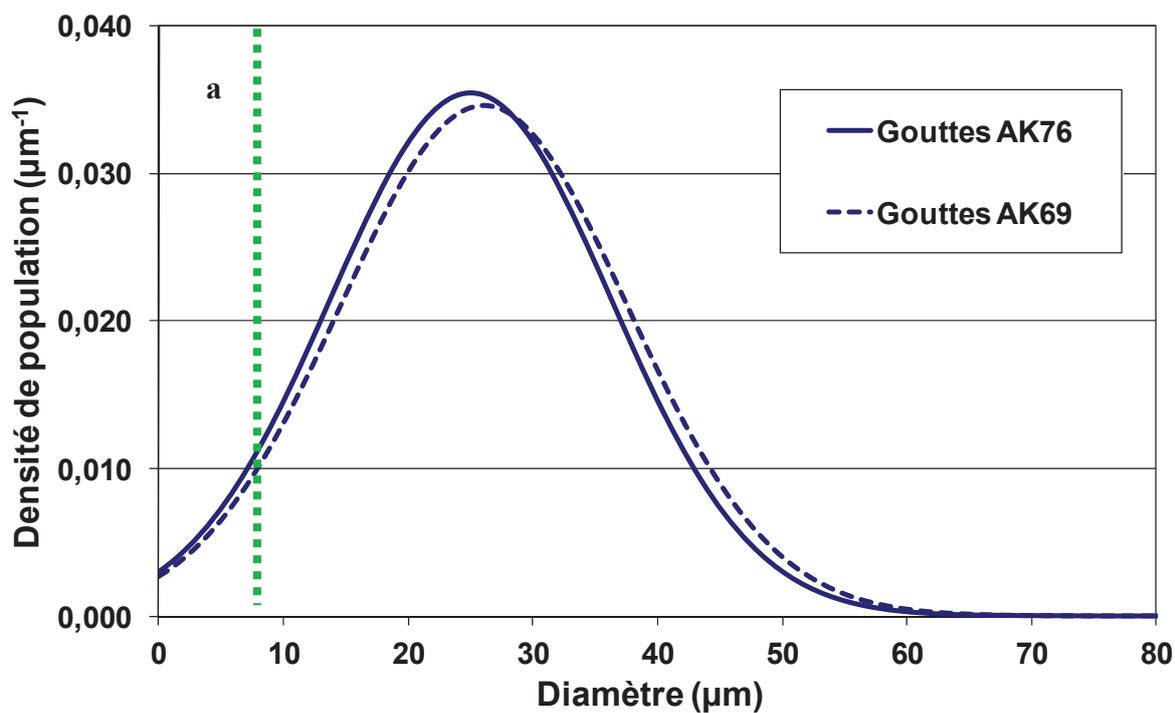
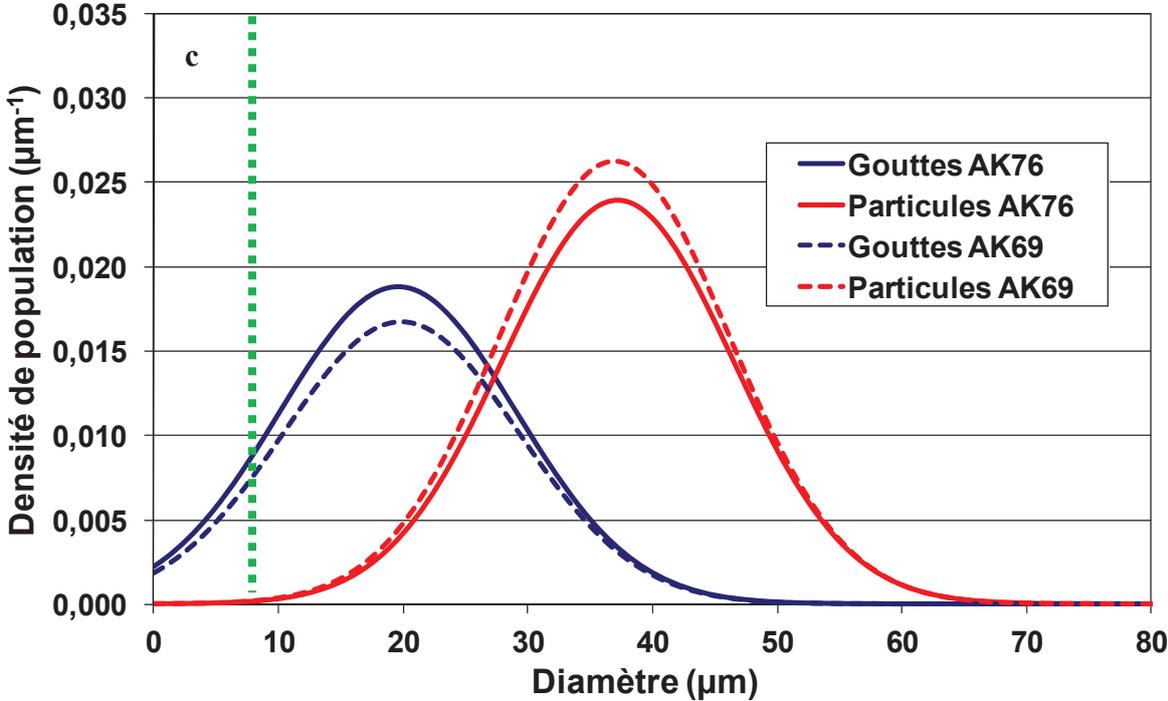
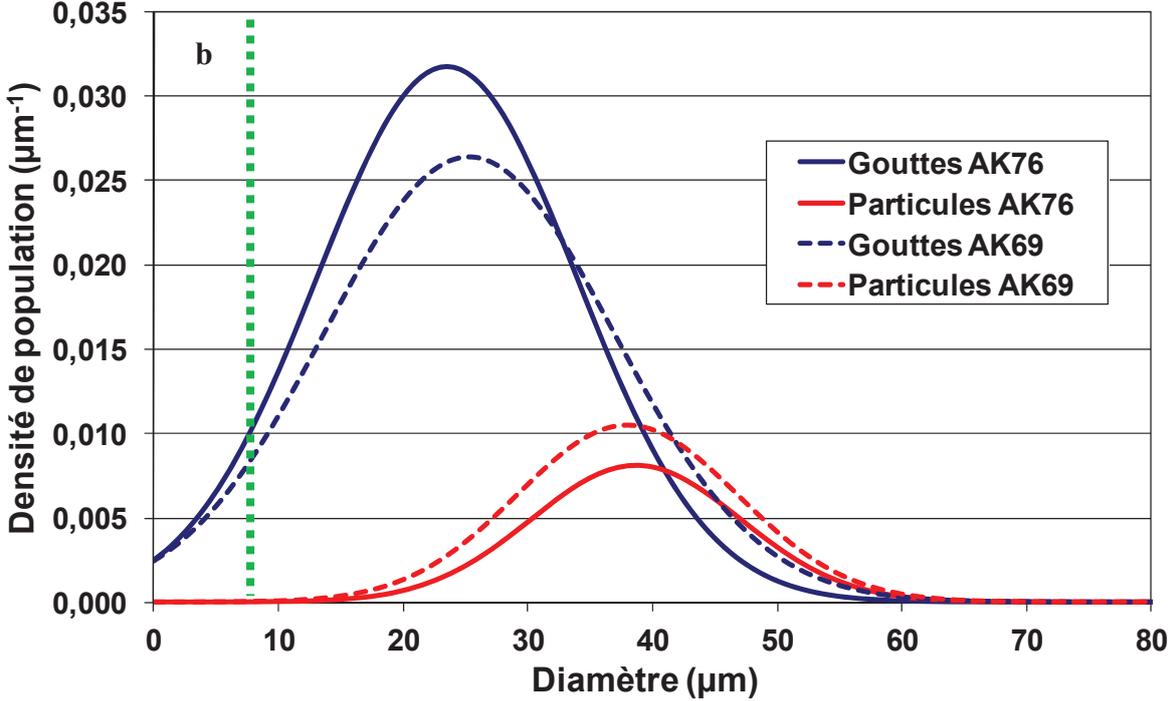


Figure 4.22- Evolution des tailles moyennes (symbole) et des écarts-types de la distribution des gouttes et des particules mesurées au cours du refroidissement (essai AK76)

La figure 4.23 permet de comparer qualitativement l'évolution des densités de population des gouttes et des particules à différentes températures pour les essais AK69 et AK76.





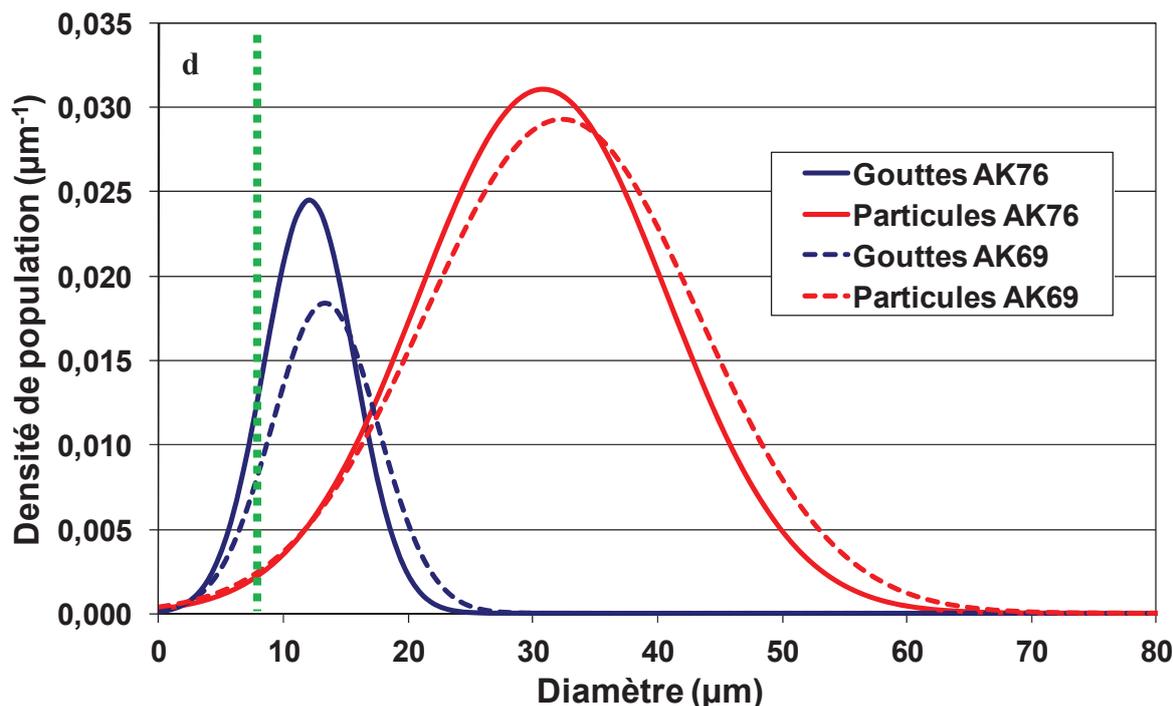


Figure 4.23- Comparaison de l'évolution au cours du refroidissement de la fonction de la densité de la population des gouttes et des particules pour les essais AK76 et AK69 : (a) $T=55^{\circ}\text{C}$; (b) $T=52,5^{\circ}\text{C}$; (c) $T=50^{\circ}\text{C}$ et (d) $T=40^{\circ}\text{C}$

La figure 4.24 montre la comparaison de l'évolution de la fraction solidifiée en nombre et en volume en fonction de la température entre les essais AK76 et AK69. Les écarts sont de l'ordre de grandeur de la précision de la mesure (cf. Annexe I).

Avant l'apparition des premiers cristaux, la DTG de l'essai AK76 est légèrement décalée vers les petites tailles et a une distribution plus resserrée en raison de la puissance d'agitation spécifique plus forte appliquée lors de l'émulsification. L'apparition des premiers cristaux à 55°C pour les deux conditions d'agitation, et l'évolution en volume et en nombre de la fraction cristallisée est similaire. Au fur et à mesure du refroidissement, les DTG et DTP des deux essais se rapprochent de plus en plus, ce qui signifie que la puissance spécifique d'agitation (dans la gamme de $0,2$ à $0,5 \text{ W.kg}^{-1}$) n'a pas d'impact significatif sur les cinétiques de nucléation primaire et de croissance. Ceci provient du fait que la puissance d'agitation ne sert qu'à homogénéiser le milieu et que la fréquence de collisions entre gouttes et particules demeure faible. En conclusion, la puissance spécifique d'agitation est un paramètre de premier ordre pour contrôler la DTG lors de l'émulsification, mais n'a pas dans les conditions opératoires étudiées d'impact sur la cristallisation. L'agitation ne sert qu'à favoriser l'homogénéité du milieu par recirculation et à assurer le transfert thermique entre la double enveloppe et le volume du réacteur.

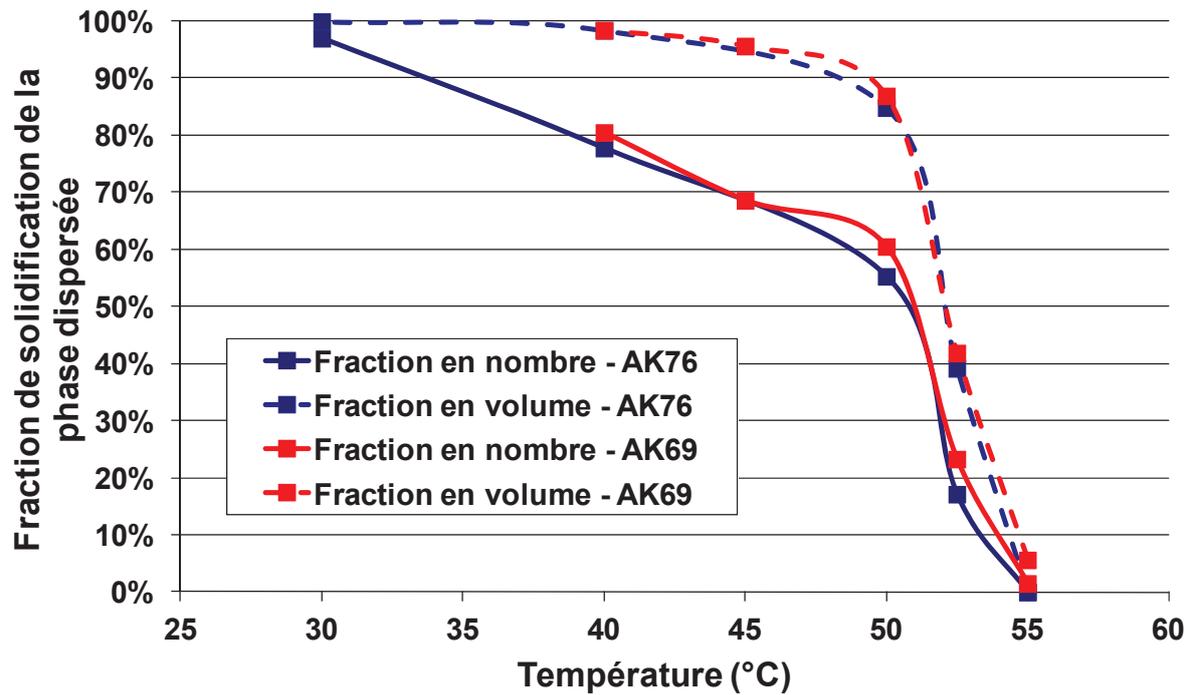


Figure 4.24- Comparaison de l'évolution de la fraction solidifiée en nombre et en volume en fonction de la température entre les essais AK76 et AK69

5- Détermination de la fréquence de nucléation primaire

Quatre essais ont été réalisés dans le but de déterminer la fréquence de nucléation primaire dans les gouttes. Le tableau 4.3 résume les conditions à surfusion relative croissante :

Référence de l'essai	Température (°C)	Surfusion $\Delta T = T_f - T$ (°C)	Surfusion relative $\Delta T/T_f$ (%)
SBT2-AK78	54	6,4	10,6
AK72	53	7,4	12,3
SBT1-AK77	52	8,4	13,9
AK75	50	10,4	17,2

Tableau 4.3- Récapitulatif des conditions des essais isothermes de cristallisation

5-1- Obtention de la fréquence de nucléation primaire à partir de la fraction cristallisée totale

La méthode proposée par Kashchiev (1998) permet d'accéder à une fréquence de nucléation en ne connaissant que la fraction cristallisée totale. Nous l'avons appliquée à un essai (AK78-SBT2) afin de l'évaluer,

La première étape consiste à déterminer les paramètres « a » et de la fonction de distribution de taille de gouttes $Z(d_G)$ (expression 111 au chapitre 2) en ajustant la distribution calculée à la distribution initiale de gouttes. En effet la valeur du paramètre « b » est choisie égale à 2 (cas du modèle surfacique) ou à 3 (cas du modèle volumique). La figure 4.25 présente la distribution expérimentale et les distributions calculées dans les deux cas pour une valeur de d_{Gmax} de 33,2 μm qui correspond au mode de la distribution expérimentale.

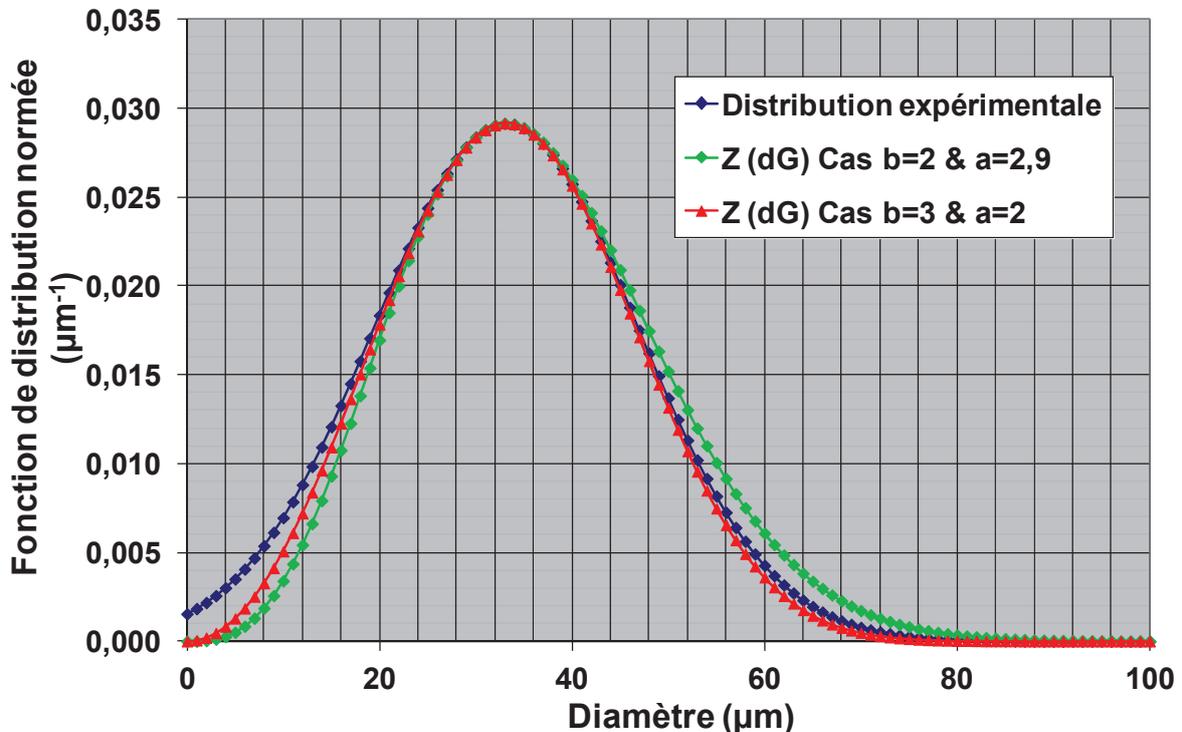


Figure 4.25- Distributions initiales de gouttes expérimentale et ajustées par avec la formule (75) (essai AK78)

Compte tenu des imprécisions de mesure sur la distribution expérimentale, en particulier pour les petits diamètres, les deux distributions sont correctement ajustées pour les couples de valeurs (a ;b) de (2,9 ;2) et (2 ;3).

La figure 4.26 montre l'évolution de la fraction solidifiée en fonction du temps mesurée et ajustée avec un modèle de nucléation volumique et surfacique. La valeur ajustée

de la fréquence de nucléation primaire $j_{1,v}(d_{G,max})$ est de $2,2 \cdot 10^{-5}$ [nb de germes]/s. La valeur ajustée pour $j_{1,s}(d_{G,max})$ est identique. Il est alors possible de calculer les valeurs de la fréquence de nucléation primaire volumique et surfacique :

- $J_{1,v} = 1,15 \cdot 10^{+9}$ [nb de germes] / m^3/s
- $J_{1,s} = 6,4 \cdot 10^{+3}$ [nb de germes] / m^2/s

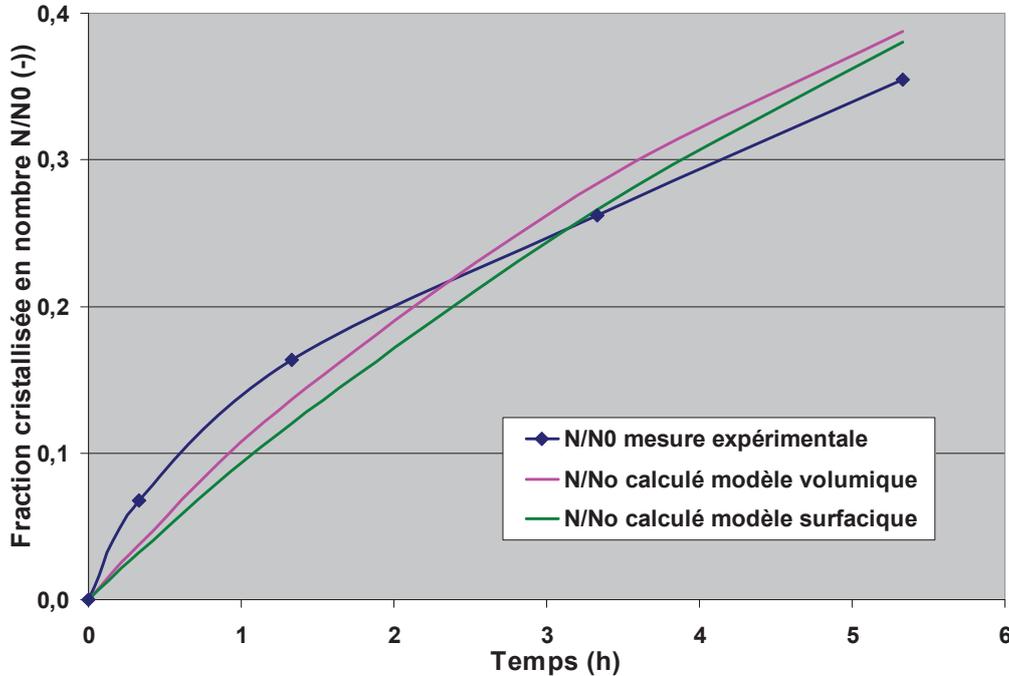


Figure 4.26- Comparaison des données expérimentales et des calculs théoriques de la fraction de gouttes cristallisées

Dans la méthodologie proposée, il est nécessaire de valider a posteriori que la valeur de nucléation primaire obtenue est cohérente avec l'hypothèse d'un mécanisme de nucléation mononucléaire et d'une croissance rapide dans la goutte au moyen des expressions (81) et (82). La vitesse de croissance de la goutte est estimée en ordre de grandeur par les observations de cristallisation en milieu stagnant. Nous avons pu observer qu'une goutte de $38\mu m$ placée à $53^\circ C$ avait une durée de cristallisation de 0,13 seconde, soit une vitesse de croissance G d'environ $300 \mu m/s$ en ordre de grandeur. Les valeurs des deux tests sont bien largement inférieurs à l'unité : $(\pi/6) \cdot d_{G,max}^3 \cdot (J_{1,v}/G)^{3/4} = 1 \cdot 10^{-5} < 1$ et $\pi \cdot d_{G,max}^2 \cdot (J_{1,s}/G)^{2/3} = 3 \cdot 10^{-4} < 1$.

Nous notons que l'ordre de grandeur de $J_{1,v}$ est largement inférieure aux valeurs relevés dans la littérature pour des composés organiques voisins (heptadecane, octadecane,

tetracosane) : 10^{+24} à 10^{+31} [nb]/m³/s pour des mécanismes de nucléation homogène [Turnbull et Cormia, 1961]. Par conséquent, le mécanisme de nucléation est hétérogène, qu'il soit volumique et bien entendu surfacique.

Les valeurs calculées de la fraction de phase cristallisée par les modèles volumique et surfacique sont très proches. La comparaison avec la courbe expérimentale ne permet pas de discerner quelle modèle s'ajuste au mieux à la mesure expérimentale. Comme l'avait déjà constaté Kashchiev (1998), cette méthode n'est pas discriminante pour choisir la nature volumique ou surfacique du mécanisme. Elle fournit tout au plus une fréquence de nucléation primaire. Compte tenu du fait que les données expérimentales nous permettent de suivre l'évolution de la fraction cristallisée pour chaque taille de la distribution (richesse expérimentale plus importante dans cette étude que pour les études antérieures), nous préférons changer de méthode pour traiter les données expérimentales.

5-2- Obtention de la fréquence de nucléation primaire à partir de la fraction non cristallisée pour chaque taille

Nous présentons ci après le cas de l'essai AK78, la totalité des graphes des autres essais sont présentés en annexe H.

5-2-1- Cas de l'essai AK78-SBT2

La figure 4.27 présente l'évolution de la fraction cristallisée N_P/N_0 de gouttes au cours du temps, pour plusieurs tailles de particules. Les valeurs sont présentées dans un tableau en annexe H.

Il est possible d'observer sur la figure 4.27 ci après que plus la taille des particules est importante, plus la fraction cristallisée augmente rapidement et atteint la valeur de l'unité. Compte tenu du fait que la précision granulométrique décroît avec le diamètre de particules mesurées, la précision sur le ratio N_P/N_0 diminue. En deçà de 25 μ m, il n'est plus raisonnable de la calculer. On peut néanmoins noter que la fraction de gouttes de taille inférieure à 25 μ m est encore majoritairement non cristallisée après 10h de cristallisation pour une surfusion relative de 10,6% (ou une surfusion de 6,4°C).

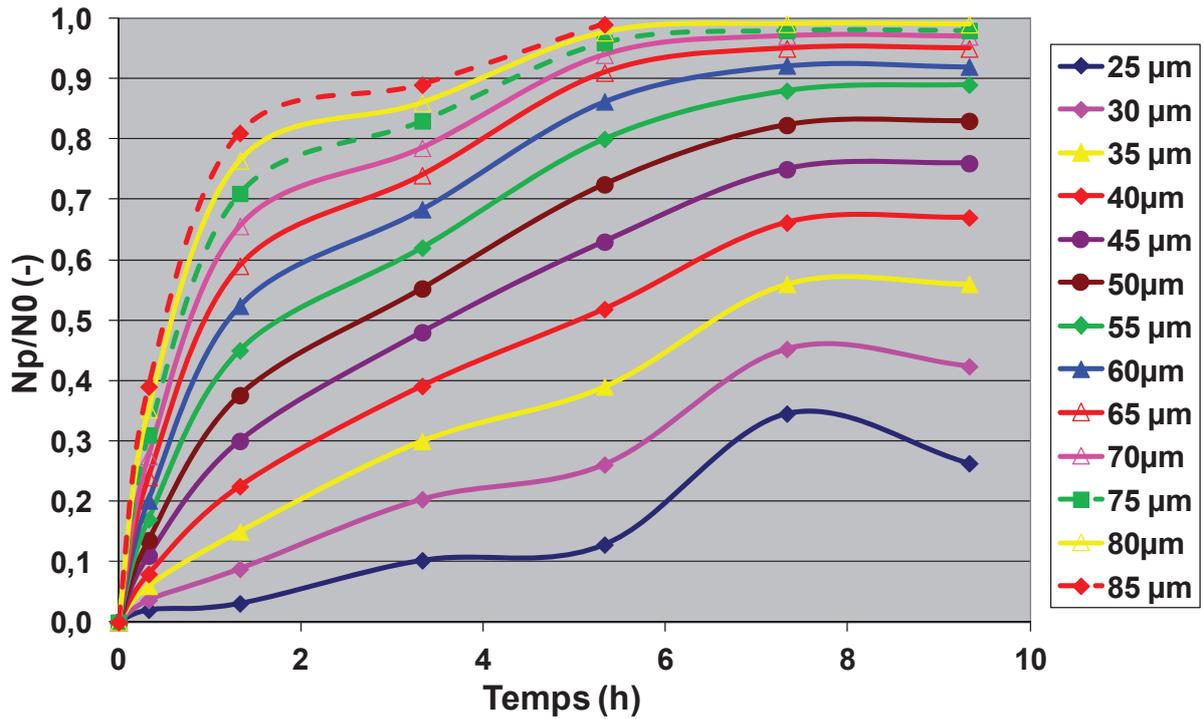


Figure 4.27- Evolution de la fonction N_p/N_0 en fonction du temps pour chaque taille de particules (Essai AK78-SBT2)

La figure 4.28 présente le tracé du logarithme népérien du ratio de gouttes non cristallisées $N_G((d_G,t)/N_0$ en fonction du temps pour plusieurs tailles de gouttes.

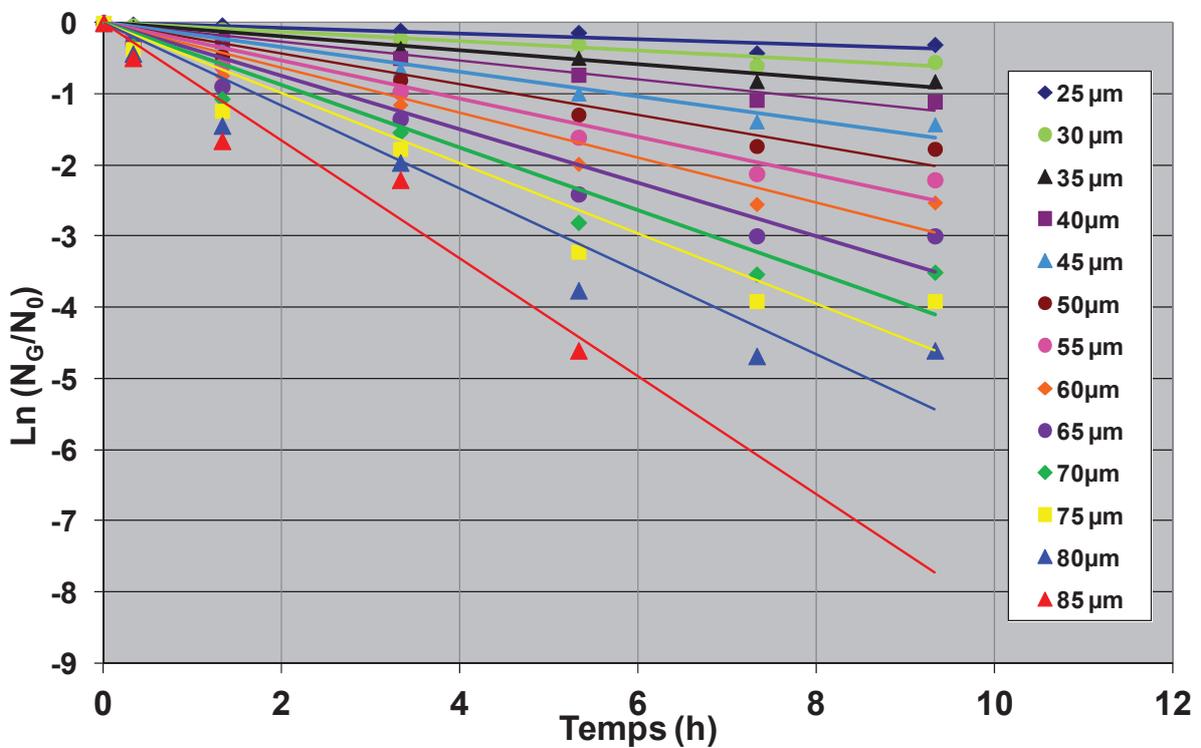


Figure 4.28- Evolution de la fonction $\ln [N_g(dg,t)/N(dg,0)]$ en fonction du temps pour chaque taille de gouttes (Essai AK78-SBT2)

Le modèle classique de la nucléation primaire s'applique, car les fractions non cristallisées suivent bien la loi de Poisson de probabilité de nucléation primaire (expression 67 et 71 au chapitre 1). Les droites de régression estimées à partir des données sont de plus en plus pentues avec la taille de la goutte ce qui est en accord avec la théorie d'une fréquence de nucléation primaire accrue lorsque le volume de la phase fondue ou la surface interfaciale augmente avec le diamètre.

Pour chaque taille de gouttes considérée, il est possible de déterminer la fréquence $j_{1,v}$ (respectivement $j_{1,s}$), puis de remonter à la valeur $J_{1,v}$ (respectivement $J_{1,s}$). Le tableau 4.4 présente pour chaque taille les valeurs numériques obtenues et donne la moyenne et les valeurs minimales et maximales afin d'appréhender l'étendue des valeurs obtenues.

Diamètre	Pente	Valeur de $J_{1,v}$ pour chaque diamètre	Valeur de $J_{1,s}$ pour chaque diamètre
(μm)	($[\text{nb}].\text{h}^{-1}$)	($[\text{nb}]/\text{m}^3/\text{s}$)	($[\text{nb}]/\text{s}/\text{m}^2/\text{s}$)
25	-0,0446	$1,5 \cdot 10^9$	$6,3 \cdot 10^3$
30	-0,0727	$1,4 \cdot 10^9$	$7,1 \cdot 10^3$
35	-0,106	$1,3 \cdot 10^9$	$7,7 \cdot 10^3$
40	-0,1457	$1,2 \cdot 10^9$	$8,1 \cdot 10^3$
45	-0,1909	$1,1 \cdot 10^9$	$8,3 \cdot 10^3$
50	-0,2411	$1,0 \cdot 10^9$	$8,5 \cdot 10^3$
55	-0,2965	$9,5 \cdot 10^8$	$8,7 \cdot 10^3$
60	-0,3591	$8,8 \cdot 10^8$	$8,8 \cdot 10^3$
65	-0,4264	$8,2 \cdot 10^8$	$8,9 \cdot 10^3$
70	-0,4404	$6,8 \cdot 10^8$	$7,9 \cdot 10^3$
75	-0,4941	$6,2 \cdot 10^8$	$7,8 \cdot 10^3$
80	-0,5817	$6,0 \cdot 10^8$	$8,0 \cdot 10^3$
85	-0,8282	$7,2 \cdot 10^8$	$1,0 \cdot 10^4$
	moyenne	$9,9 \cdot 10^8$	$8,2 \cdot 10^3$
	min	$6,0 \cdot 10^8$	$6,3 \cdot 10^3$
	max	$1,5 \cdot 10^9$	$1,0 \cdot 10^4$
	max/min	2,5	1,6

Tableau 4.4- Evolution de la fréquence de nucléation primaire selon le diamètre de gouttes pour les modèles volumique et surfacique

Que ce soit pour le modèle volumique ou surfacique, les valeurs de $J_{1,v}$ (et respectivement de $J_{1,s}$) restent dans le même ordre de grandeur quelle que soit la taille considérée. Le ratio entre les valeurs la plus faible et la plus élevée n'est au plus que d'un facteur 2,5 ce qui est tout à fait raisonnable pour une valeur de fréquence de nucléation primaire. Cette observation est aussi valable si l'hypothèse d'un mécanisme surfacique de nucléation primaire est considérée. Notons de plus que ces valeurs sont en adéquation avec les

valeurs moyennes déterminées avec la méthode de Kashchiev pour cet essai ($J_{1,V} = 1,15 \cdot 10^{+9}$ [nb]/m³/s et $J_{1,S} = 6,4 \cdot 10^{+3}$ [nb]/m²/s).

5-2-2- Evolution de la cinétique de nucléation primaire en fonction de la température

Les figures 4.29 et 4.30 représentent l'évolution de la fréquence de nucléation primaire respectivement volumique et surfacique pour les différents niveaux de surfusion relative.

Cas 1 – Modèle d'une nucléation primaire volumique

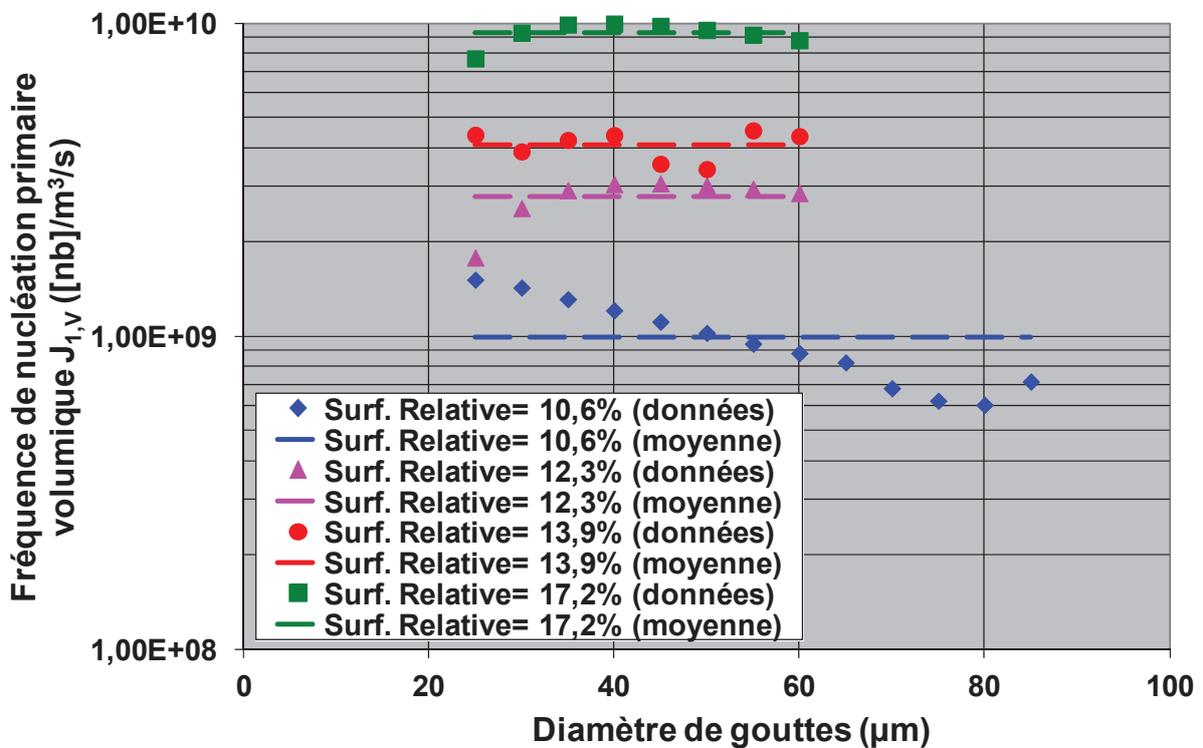


Figure 4.29- Comparaison des évolutions de la fréquence volumique de nucléation $J_{1,V}$ pour différents niveaux de surfusion relative

Cas 2 – Modèle d'une nucléation primaire surfacique

Les fréquences calculées en fonction du diamètre pour les essais qui présente une surfusion relative supérieures ou égale à 12,3% sont quasiment distribuées autour d'une valeur moyenne dans le cas d'un modèle volumique de nucléation primaire. En revanche pour un plus faible niveau de surfusion (10,6%) les points expérimentaux sont décroissants. Si un modèle surfacique est considéré cette fois-ci (cf. figure 4.29) la situation est inversée : les points expérimentaux varient selon le diamètre pour les essais à surfusion relative supérieure

ou égale à 12,3% et sont distribués autour d'une moyenne pour l'essai à surfusion relative de 10,6%. Le modèle volumique semble donc plus approprié pour les essais à forte surfusion, inversement pour le modèle surfacique. Nous pouvons aussi supposer que les deux mécanismes volumique et surfacique aient lieu simultanément, mais un mécanisme peut dominer selon le niveau de surfusion ou selon la taille des gouttes. La réduction du diamètre des gouttes se traduisant par un accroissement de la surface spécifique de la goutte, ceci peut-il favoriser un modèle surfacique ? Néanmoins le nombre d'essais est très réduit et la gamme de variation de la surfusion relative est restreinte. L'accroissement de la surface spécifique des gouttes n'est significatif que pour des tailles de gouttes inférieures à 20 μm . Or c'est à partir de 25 μm que la mesure de la fraction non cristallisées est trop peu précise. Il n'est donc pas possible de mettre en évidence un effet de la taille sur un modèle. Il n'y a pas à notre connaissance dans la littérature d'autres résultats pouvant confirmer, compléter ou infirmer ces observations.

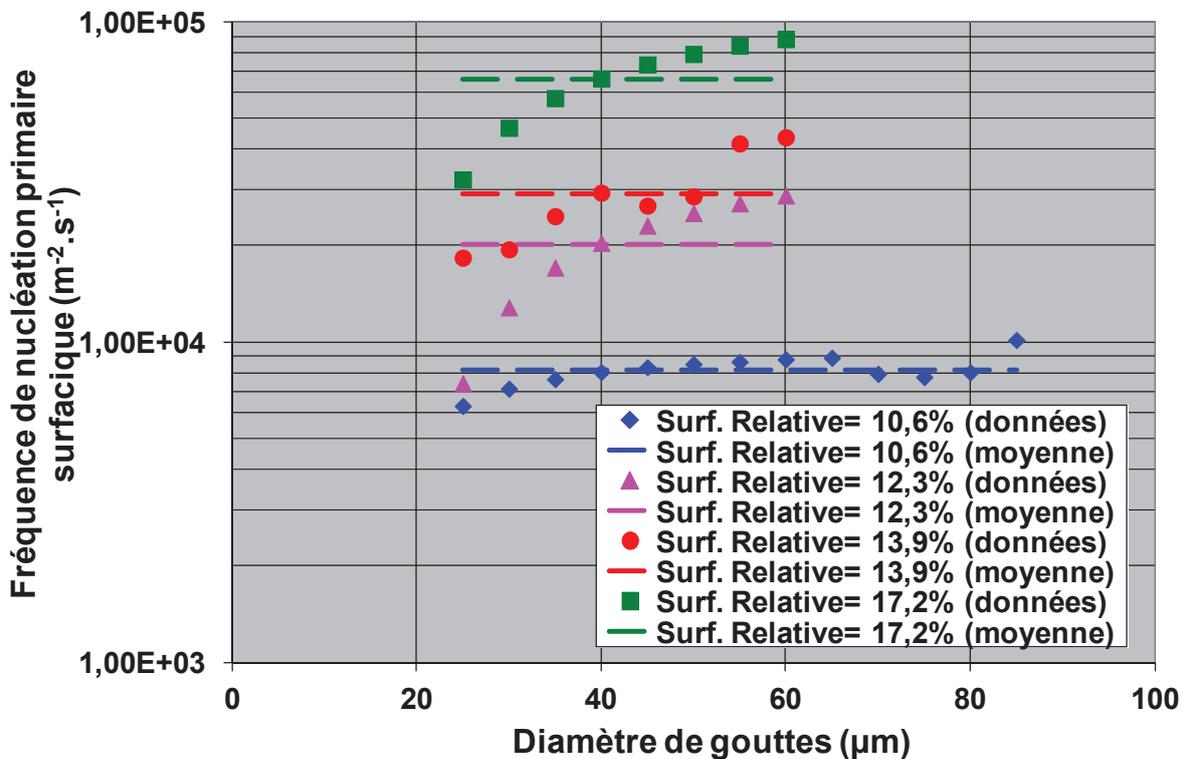


Figure 4.30- Comparaison des évolutions de la fréquence surfacique de nucléation $J_{1,s}$ différents niveaux de surfusion relative

5-2-3- Détermination de la loi de nucléation primaire

Comme rappelé dans le chapitre 2, il est possible de représenter l'évolution de la fréquence de nucléation primaire en fonction du produit $T^*\Delta T^2$ (expression 122) et d'extraire

deux paramètres de la loi de nucléation primaire (le facteur pré-exponentiel et l'énergie interfaciale germe/milieu fondu).

Cas 1 – Modèle volumique

La figure 4.31 présente l'évolution de la fréquence de nucléation (en échelle logarithmique) en fonction de $1/(T \cdot \Delta T^2)$.

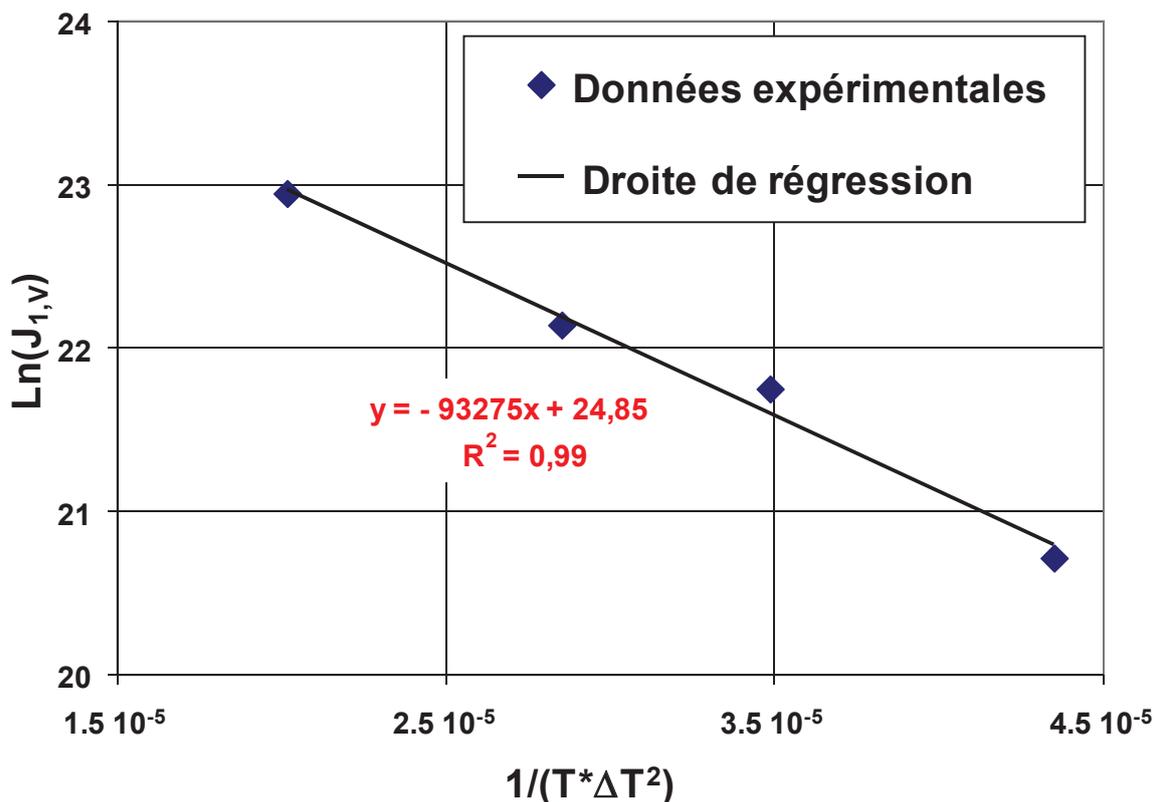


Figure 4.31- Evolution de la fréquence volumique de nucléation primaire selon $1/(T \cdot \Delta T^2)$

Les points sont correctement alignés. Le modèle classique de nucléation primaire avec un mécanisme volumique peut donc être appliqué. Les valeurs extraites des paramètres cinétiques sont :

- Facteur pré-exponentiel = $6.2 \cdot 10^{+10}$ ([nb]/ m³/s).
- Le produit $f_{\text{het}} \cdot (\gamma_{\text{germe, milieu fondu}})^3$ vaut $2.7 \cdot 10^{-08}$ (J³/m⁶)

L'expression cinétique s'écrit alors $J_{1,v} = 10^{10,8} \cdot \exp\left[\frac{-93275}{T \cdot \Delta T^2}\right]$ ([nb]/m³/s)

La valeur du facteur pré-exponentielle traduit un mécanisme hétérogène (valeur $< 10^{+30}$ ([nb]/ m³/s).

Le facteur hétérogène (f_{het}) n'est pas connu. Il y a dans la littérature des valeurs de l'angle de contact α germe / milieu fondu pour des milieux fondus d'un élément atomique (Hg). Cet angle varie de 50° à 80° soit une variation de valeur de f_{het} de 0,08 à 0,37. Avec ces

valeurs supposées, la valeur de l'énergie interfaciale germe/ milieu fondu $\gamma_{\text{germe,milieu fondu}}$ varie alors de 4,2 à 6,8 mJ/m². La littérature (Turnbull et Cormia 1961) pour le octadecane (alcane en C18 qui se rapproche chimiquement de l'EGDS qui est un diester en C18) fournit une valeur de $\gamma_{\text{germe,milieu fondu}}$ de 9,6 mJ/m². La valeur de $\gamma_{\text{germe,milieu fondu}}$ calculée est donc cohérente. Cette faible valeur traduit une très bonne affinité physico-chimique entre le germe et le milieu liquide qui l'entoure. Ceci peut s'expliquer par la nucléation du germe dans son milieu fondu, les deux milieux liquide et cristallin ayant la même nature physico-chimique. Ceci vient aussi confirmer que le germe naît coté interne de la goutte dans la phase fondue.

Cas 2 – Modèle surfacique

La figure 4.32 présente l'évolution de la fréquence de nucléation (en échelle logarithmique) en fonction de $1/(T \cdot \Delta T^2)$.

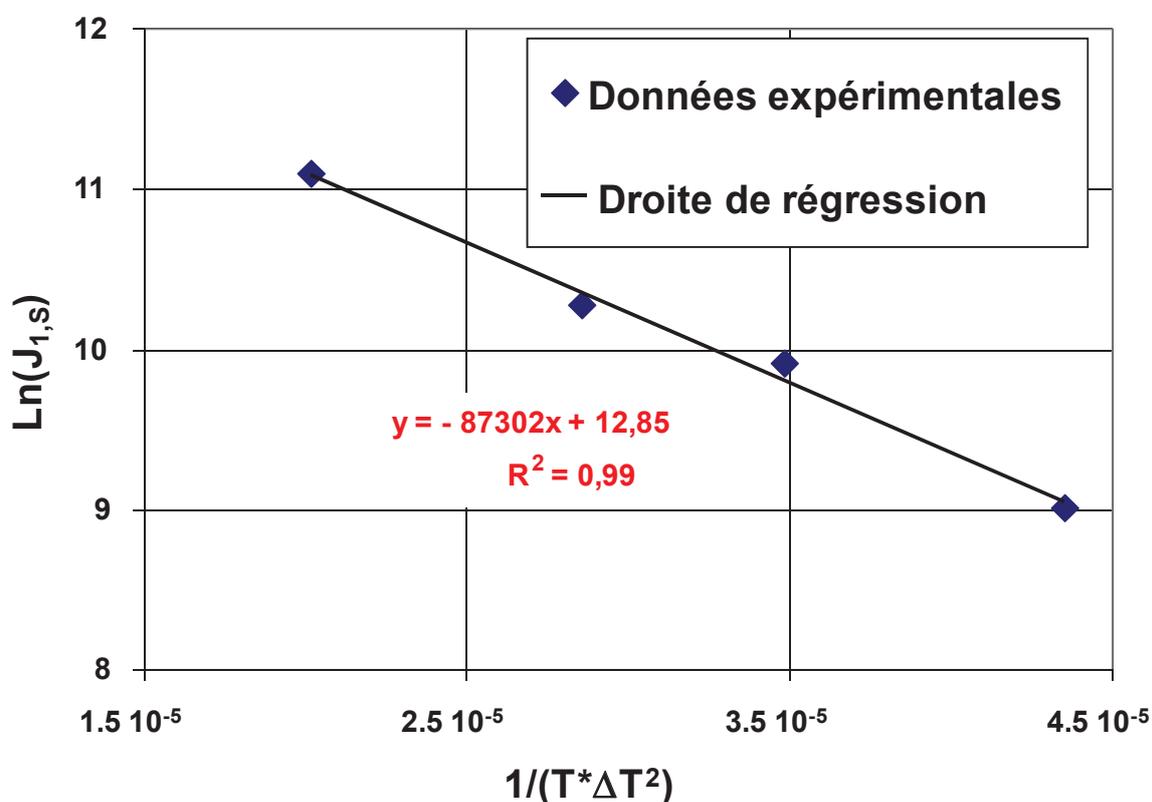


Figure 4.32- Evolution de la fréquence surfacique de nucléation primaire selon $1/(T \cdot \Delta T^2)$

Les points sont correctement alignés. Le modèle classique de nucléation primaire avec un mécanisme surfacique peut aussi être appliqué. Les valeurs extraites des paramètres cinétiques sont :

- Facteur pré-exponentiel = $3.8 \cdot 10^{+05}$ ([nb]/ m²/s).
- Le produit $f_{\text{het}} \cdot (\gamma_{\text{germe,milieu fondu}})^3$ vaut $2.5 \cdot 10^{-08}$ (J³/m⁶)

L'expression cinétique s'écrit alors $J_{1,S} = 10^{5.6} \cdot \exp\left[\frac{-87303}{T \cdot \Delta T^2}\right]$ ([nb]/m²/s)

Bien évidemment, du fait de l'hypothèse surfacique, ce mécanisme ne peut être que de nature hétérogène. A l'identique, il est possible d'estimer la valeur du facteur de forme du germe (f_{het}) de la même manière. La gamme est de 4,1 à 6,7 mJ/m² ce qui est logique car la pente de la droite de régression pour les deux modèles volumique et surfacique ont un écart relatif d'au plus de 7%.

5-2-4- Discussion de la nature du mécanisme de nucléation primaire

Deux méthodes ont été employées pour extraire la fréquence de nucléation primaire partir de l'évolution temporelles des tailles de particules. Ces deux méthodes reposent sur la théorie classique de la nucléation. Même si cette dernière est remise en cause depuis une décade sur de nombreux systèmes organiques et inorganiques avec des entités ioniques et moléculaires de petite ou grande masse molaire [Vekilov 2011], elle reste applicable à ce système d'huile fondue.

Ces deux méthodes fournissent des valeurs de fréquence de nucléation primaire qui sont dans le même ordre de grandeur. Elles sont donc cohérentes entre elles. La méthode de Kashchiev (1998) ne permet pas de distinguer la nature volumique ou surfacique du mécanisme. La seconde méthode reposant sur l'évolution classe par classe de taille de la fraction non cristallisée semble donner des indications sur la nature du mécanisme. Néanmoins le jeu de données ne couvre pas une gamme de surfusion suffisante pour permettre de discuter de la nature du mécanisme.

Quelques observations de cristallisation en gouttes ont été effectuées en milieu stagnant dans un monopuits (cf. paragraphe 1.1). Elles font apparaître une nucléation localisée au voisinage de l'interface, mais le grossissement optique n'est pas suffisant pour affirmer que les germes naissent à l'interface coté goutte. De plus le nombre de germinations observées est de quelques unités, ce qui ne permet pas d'être suffisamment représentatif d'un phénomène de nature stochastique. L'emploi d'une sonde vidéo *in situ* de plus fort grossissement ne permettra pas de résoudre ce problème d'observation, car le volume pris en compte par la sonde vidéo est trop peu étendu vis-à-vis du volume du réacteur. La quasi-totalité des évènements de nucléation primaire sont donc hors de portée d'observation. Par conséquent l'intérêt de coupler ces résultats à des études en milieux stagnants pour lesquels les gouttes demeurent sous l'objectif est évident. Ceci peut être réalisé soit dans des dispositifs multipuits, soit dans des plateformes microfluidiques dans lesquels il est possible

de stocker des centaines de gouttes simultanément [Ildefonso 2011b]. En plus de la localisation de la nucléation, la nature monogemme ou polygerme pourra être confirmée visuellement ainsi que sa localisation. Enfin il sera possible d'extraire de ces essais des cinétiques de nucléation primaire. La confrontation de ces fréquences en milieu stagnant avec ceux issu du réacteur agité de cette étude peut permettre d'évaluer si l'hydrodynamique autour de la goutte peut avoir un effet significatif.

6- Conclusions

L'étude de la cristallisation en émulsion nécessite le développement de montages expérimentaux, permettant la visualisation *in situ* des phénomènes de nucléation et la croissance qui se produisent dans la phase liquide dispersée. Dans le milieu stagnant, les conditions expérimentales ont été définies pour stabiliser les gouttes dans une cellule thermostatée pour quelques heures. Le défi dans un milieu agité était de développer une sonde vidéo *in situ* ayant suffisamment de résolution optique pour discriminer entre les gouttes et les particules et de mesurer leurs diamètres. Il était alors possible de mesurer simultanément l'évolution dans le temps des distributions de taille des deux populations de gouttes et de particules en interaction les uns avec les autres par le biais des événements de cristallisation. Cet avantage doit être souligné lorsque la surveillance de tels milieux triphasiques est nécessaire. Néanmoins, une fréquence plus importante d'enregistrement des images serait nécessaire afin de visualiser plus de gouttes et de particules au même instant et devrait être couplé à un traitement automatique des images permettant de distinguer les gouttes et les particules.

Les observations sur les gouttes (plusieurs centaines de microns) dans un milieu stagnant ont montré deux comportements. À faibles niveaux de surfusion et pour des volumes élevés de gouttes (diamètre de plusieurs centaines de microns), la nucléation primaire a eu lieu dans tout le volume et à l'interface liquide de la goutte. Elle est dans ce cas polynucléaire. Une première observation a montré des cristaux facettés formant progressivement un agglomérat unique occupant au final le volume initial de la goutte. Lorsque le diamètre des gouttes est réduit (diamètre de quelques dizaines de microns), le niveau de surfusion nécessaire au démarrage de la nucléation primaire est plus élevé. Le germe semble apparaître sur la surface intérieure des gouttes et non pas au sein de leur volume. Néanmoins le nombre d'observations est trop peu limité pour affirmer que toutes les nucléation se situent à l'interface. La solidification du volume de liquide par un front de croissance a été rapide (de l'ordre du dixième de seconde pour une goutte de 40 μ m).

Le niveau de surfusion nécessaire pour démarrer la cristallisation a été similaire dans les milieux confiné et agité, ce qui suggère que les temps d'induction relevés en milieu stagnant sont représentatifs de ceux observés sous agitation. L'analyse de l'évolution relative de la DTG et la DTP a montré que le temps d'induction dépend de la taille des gouttes. En conséquence, la cristallisation d'une distribution polydisperse diluée est très progressive: elle débute à l'intérieur des gouttes les plus grosses et se termine à l'intérieur des plus petites. Avec le système modèle étudié ici dans des conditions de faible concentration de gouttes, une goutte donne naissance à une particule. Aucune nucléation secondaire par collision n'est identifiée via le traitement des données ou visualisée avec la sonde vidéo.

On possède actuellement les dispositifs expérimentaux et les conditions expérimentales sont disponibles pour le suivi *in situ* de la cristallisation en émulsion et de mesurer simultanément la DTG et la DTP. Les futurs travaux viseront à étudier l'influence de la composition initiale de l'émulsion (concentration de la phase dispersée et nature du tensioactif) ainsi que les conditions opératoires de la cristallisation (profil de refroidissement et la vitesse d'agitation). La connaissance de la dépendance du temps d'induction du volume des gouttes devrait permettre de déterminer l'évolution du taux de nucléation primaire avec le diamètre des gouttes.

Conclusions et Perspectives

Le procédé de cristallisation en émulsion d'une huile fondue dispersée dans l'eau repose sur les étapes d'émulsification à chaud suivie d'une cristallisation par refroidissement. Bien que ce procédé soit présent dans diverses industries pour la fabrication d'ingrédients intervenant dans des formulations cosmétiques ou alimentaires, sa maîtrise repose sur un savoir faire de formulateur qu'il est parfois délicat à transposer dès lors qu'un changement d'échelle est opéré du laboratoire à l'atelier. Il y a donc une nécessité de comprendre le déroulement de la cristallisation de la phase fondue dispersée mécaniquement dans un réacteur en présence de tensio-actifs qui peuvent jouer un rôle sur la stabilité de l'émulsion, de la suspension mais aussi sur l'apparition et le développement de la phase solide.

Cette étude expérimentale a été consacrée à la mise en place d'un suivi vidéo *in situ* du procédé qui a été appliqué à un seul système modèle comprenant une huile (EGDS), de l'eau et un seul tensio-actif (Brij35P). La maîtrise de l'opération d'émulsification est un pré-requis avant toute étude de la cristallisation de la phase huileuse fondue. Compte tenu de la difficulté de mesurer hors ligne un diamètre de goutte d'une phase huileuse cristallisable à température ambiante, la nécessité de mettre en place une mesure granulométrique qui combine l'emploi d'une sonde vidéo *in situ* couplée à un traitement automatique d'images s'est rapidement imposée. Ceci a constitué la première partie de l'étude et a permis d'évaluer l'importance des conditions d'agitation et de teneur en tensio-actifs sur la distribution en taille de gouttes. Dans un second temps, l'étude du procédé de cristallisation s'est effectuée à l'aide de deux outils : un monopuits thermostaté permettant des observations en milieu stagnant et une sonde vidéo pour laquelle le facteur de grandissement optique a été accru afin de pouvoir distinguer nettement les particules des gouttes. L'étude a alors permis de tester la reproductibilité des mesures et d'évaluer la fréquence de nucléation relativement à la taille des gouttes.

Pour chacune des étapes de ce procédé il est possible de résumer les principaux résultats et de proposer des perspectives d'études.

L'enregistrement vidéo en temps réel couplé à un traitement automatique d'images en temps différé est un outil très appréciable d'étude lors de l'émulsification d'une huile cristallisable. Dans les conditions expérimentales pour lesquelles le mécanisme de rupture dominait l'étape d'émulsification, le paramètre de première importance pour l'obtention d'une distribution resserrée de tailles de gouttes est la puissance spécifique dissipée par l'agitation mécanique. Dans une moindre mesure, l'augmentation du taux du tensioactif a également eu un impact favorable pour réduire le diamètre des gouttes et pour resserrer la distribution des tailles. Ces résultats étaient déjà présents dans la littérature mais avaient été obtenus le plus

souvent sur des mesures de taille moyenne de gouttes. Ajoutons que le plus petit diamètre des gouttes mesurées correspond à la plus petite taille de tourbillons estimée avec la micro-échelle de Kolmogorov ce qui signifie que la rupture a toujours lieu dans le domaine subinertiel de turbulence. La mesure *in situ* a aussi permis de déterminer plus précisément la durée nécessaire pour obtenir une distribution stable en taille de gouttes car les prédictions de la littérature ont tendance à la sous estimer. Ceci n'est pas à négliger dans un contexte industriel car la maîtrise du procédé nécessite d'obtenir toujours les mêmes caractéristiques de l'émulsion d'une opération à une autre. Des deux types d'agitateurs employés, l'hélice à pales minces apparaît être un mobile qui présente des performances similaires à une turbine Rushton et qui est polyvalent en raison de ses qualités de « recirculateur » pour l'étape de cristallisation. Les perspectives à ces travaux d'émulsification sont multiples :

- Une amélioration de l'algorithme de traitement d'images devrait permettre de prendre en compte des teneurs plus élevées de phase dispersée, d'au plus de 10%. Ceci est nécessaire pour mener une étude de la coalescence car celle-ci ne se développe qu'avec une teneur plus élevée de phase dispersée.
- Il est désormais possible d'évaluer le rôle de plusieurs classes de tensio-actifs sur la cinétique d'émulsification.
- Les données expérimentales acquises peuvent permettre d'établir un modèle d'émulsification reposant sur un bilan de population de gouttes couplé à des cinétiques de brisure et de coalescence.

Une sonde vidéo *in situ* ayant une résolution optique suffisante pour discriminer gouttes et particules dans le réacteur agité a été développée. Il était alors possible de quantifier simultanément l'évolution temporelle des deux populations de gouttes et de particules en interaction par le biais des événements de cristallisation. Une observation en milieu stagnant de la cristallisation de gouttes obtenues au préalable par émulsification a été employée pour compléter les mesures en milieu agité. Le niveau de surfusion nécessaire pour démarrer la cristallisation a été similaire dans les milieux confiné et agité ce qui suggère que les temps d'induction relevés en milieu stagnant sont représentatifs de ceux observés sous agitation. La cristallisation des gouttes est très progressive, des plus grandes aux plus petites. La distribution finale de particules correspond à la population initiale de gouttes. Une goutte donne naissance à une particule, en raison de l'absence de collisions entre gouttes et particules dans les conditions opératoires de faible concentration de phase dispersée. L'observation en milieu stagnant de gouttes obtenues au préalable par émulsification en réacteur agité fait apparaître une nucléation primaire au voisinage de l'interface liquide, suivi par une solidification par un front de croissance se déplaçant rapidement dans le volume de la goutte. Il a été possible de déterminer la fréquence de nucléation primaire à partir des distributions de tailles de gouttes mesurées sous agitation, sur la base d'une hypothèse d'un mécanisme

mononucléaire. Du fait de sa cinétique, le mécanisme de nucléation primaire est hétérogène. En revanche les données expérimentales ne sont pas suffisantes pour décider de la nature volumique ou surfacique de la nucléation primaire selon la taille des gouttes et le niveau de surfusion. Enfin la localisation de la nucléation dans la goutte avec une sonde *in situ* est hors de portée d'observation d'une telle technologie de sonde. Ces premiers résultats de cristallisation nous amènent à proposer les perspectives suivantes :

- Mettre en place un traitement automatique des images contenant gouttes et particules pour accroître la quantité et la qualité des données de mesures de tailles.
- Etudier les effets de concentration de phase dispersée et de l'hydrodynamique sur la cinétique de nucléation primaire des gouttes en milieu agité.
- Etudier les effets de la nature des tensio-actifs sur la cinétique de nucléation primaire et sur le faciès des particules car ceux-ci peuvent intervenir à l'interface ou dans la phase dispersée en suscitant/inhibant la nucléation primaire et en dirigeant la croissance.
- Réaliser les observations en milieu stagnant au moyen de dispositifs multi-puits ou avec de plateformes microfluidiques permettant d'accéder à de nombreuses observations simultanées pour localiser la nucléation dans le volume ou à l'interface liquide, pour mesurer la fréquence de nucléation primaire et la comparer avec les mesures sous agitation. L'impact de l'hydrodynamique autour de la goutte et des collisions sur les mécanismes de nucléation primaire pourra ainsi être apprécié.

Nomenclature

Constantes :

K	Constante de Boltzmann = $1,38 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$
R	Constante des gaz parfaits = $8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

Lettres classiques :

a	Activité du soluté	[-]
a_0	Aire occupée par une molécule de soluté à la surface du substrat	$[\text{m}^2]$
a_c	Surface de cristaux disponibles par volume total de suspension	$[\text{m}^2.\text{m}^{-3}]$
A	Aire interfaciale	$[\text{m}^2]$
A_{hom}	Facteur pré-exponentiel	$[\text{m}^{-3}.\text{s}^{-1}]$
B_{hom}	Facteur exponentiel	[-]
C	Concentration	$[\text{mol}.\text{m}^{-3}]$
C^*	Solubilité	$[\text{mol}.\text{m}^{-3}]$
C_S	Concentration en solide dans la suspension	$[\text{mol}.\text{m}^{-3}]$
CV_N	Coefficient de variation en nombre	[-]
CV_V	Coefficient de variation en volume	[-]
d	Diamètre de la goutte ou la particule	$[\mu\text{m}]$
d_a	Diamètre de l'agitateur	$[\mu\text{m}]$
d_m	Diamètre moyen	$[\mu\text{m}]$
$d_{m,G}$	Diamètre moyen en nombre des gouttes	$[\mu\text{m}]$
$d_{m,P}$	Diamètre moyen en nombre des particules	$[\mu\text{m}]$
d_{max}	Diamètre maximal des gouttes ou des particules	$[\mu\text{m}]$
d_{min}	Diamètre minimal des gouttes ou des particules	$[\mu\text{m}]$
d_{im}	Distance intermoléculaire	[m]
$d_{10,G}$	Diamètre équivalent à moins de 10% de la distribution en nombre cumulative des tailles des gouttes	$[\mu\text{m}]$
$d_{10,P}$	Diamètre équivalent à moins de 10% de la distribution en nombre cumulative des tailles des particules	$[\mu\text{m}]$
$d_{3,2}$	Diamètre de Sauter	$[\mu\text{m}]$
$d_{90,G}$	Diamètre équivalent à moins de 90% de la distribution en nombre cumulative des tailles des gouttes	$[\mu\text{m}]$
$d_{90,P}$	Diamètre équivalent à moins de 90% de la distribution en nombre cumulative des tailles des particules	$[\mu\text{m}]$
D_{AB}	Diffusivité moléculaire	$[\text{m}^2.\text{s}^{-1}]$
D_S	Coefficient de diffusion superficielle	$[\text{m}^2.\text{s}^{-1}]$
E	Facteur d'efficacité	[-]
F	Facteur de forme de la spirale	[-]
$f(\beta)$	Facteur fonction de la sursaturation	[-]
f_{het}	facteur de réduction d'énergie	[-]
f_S	Facteur de forme surfacique	[-]
f_V	Facteur de forme volumique	[-]

G	Vitesse globale de croissance du cristal dans son ensemble	
h	Distance entre l'agitateur et le fond de cuve	[m]
h	Hauteur d'un gradin	[m]
H	Hauteur de la solution dans le réacteur	[m]
j	Ordre de la cinétique	[-]
$j_1(r_G)$	Fréquence de nucléation primaire dans la goutte de rayon r_G	$[m^{-3}]$
$\dot{J}_{N_2,surf}$	Fréquence surfacique de germination bidimensionnelle	$[m^{-2}.m^{-3}.s^{-1}]$
$J_{1,S}$	Fréquence surfacique de nucléation primaire	$[m^{-2}.s^{-1}]$
$J_{1,V}$	Fréquence volumique de nucléation primaire	$[m^{-3}.s^{-1}]$
k_{att}	Facteur d'attrition apparent	[-]
k_c	constante cinétique	$[mol^{-1}.m^{3j-2}.s^{-1}]$
k_d	Coefficient de transfert de matière	$[m.s^{-1}]$
K_{hom}	Facteur pré-exponentiels	$[m^{-3}.s^{-1}]$
K_{het}	Facteur pré-exponentiels	$[m^{-3}.s^{-1}]$
L	Grandeur caractéristique du cristal	[m]
l_m	Longueur d'une molécule dans la lisière	[m]
L_{macro}	Macroéchelle de Kolmogorov	[m]
l_{micro}	Microéchelle Kolmogorov	[m]
M	Masse	[Kg]
N	Nombre de gouttes	[-]
N_i	Nombre de gouttes ou particules de taille i	[-]
N_T	Nombre total des gouttes ou des particules	[-]
$N_{T,D}$	Nombre total des gouttes mesurées à la température T	[-]
$N_{T,P}$	Nombre total des particules mesurées à la température T	[-]
N	Vitesse de rotation de l'agitateur	$[s^{-1}]$
N_p	Nombre de puissance	[-]
N_c	Concentration volumique des germes critiques	$[m^{-3}]$
\bar{n}	Coefficient d'impact	$[m^{-2}.s^{-1}]$
n_S	Nombre de molécule de soluté adsorbée par unité de surface	$[m^{-2}]$
r	Rayon du germe, la goutte ou la particule	[m]
r^*	Rayon critique du germe	[m]
$r_{N_{1,hom}}$	Fréquence de nucléation primaire homogène	$[m^{-3}.s^{-1}]$
$r_{N_{1,het}}$	Fréquence stationnaire de nucléation primaire hétérogène	$[m^{-3}.s^{-1}]$
$r_{N_{2,att}}$	Fréquence de nucléation secondaire de surface par attrition	$[m^{-3}.s^{-1}]$
$r_{N_{2,surf}}$	Fréquence de nucléation secondaire de surface	$[m^{-2}.s^{-1}]$
Re	Nombre de Reynolds	[-]
S^{crit}	Surface d'un germe critique	$[m^2]$
Sc	Nombre de Schmidt	[-]
s_G	Surface de la goutte	$[m^2]$
S_G	Surface total des gouttes	$[m^2]$
Sh	Nombre de Sherwood	[-]
T	Diamètre interne de l'agitateur	[m]
T	Température	[K]
T_f	Température de fusion	[°C]
t_{circ}	Temps de circulation	[s]
u	Vitesse latérale de progression du gradin	$[m.s^{-1}]$
v	Vitesse normale de croissance de la face	$[m.s^{-1}]$
V	Volume de la molécule, la goutte ou la particule	$[m^3]$

$V_{T,D}$	Volume total des gouttes mesurées à la température T	$[\mu\text{m}^3]$
$V_{T,P}$	Volume total des particules mesurées à la température T	$[\mu\text{m}^3]$
$v_G(t)$	Volume de la goutte au temps t	$[\mu\text{m}^3]$
$V_G(t)$	Volume total des gouttes au temps t	$[\mu\text{m}^3]$
We	Nombre de Weber	[-]
We^{crit}	Nombre de Weber critique	[-]
X_m	Taille moyenne normalisée	[-]
x_S	Distance moyenne de diffusion des molécules sur la surface	[m]
Y	Equidistance entre gradins	$[\text{m}^3]$
Z	Facteur de Zeldovitch	[-]
$Z(r_G)$	Fonction de densité de la population initiale des gouttes	$[\text{m}^{-1}]$

Lettres grecques :

β	Degré de sursaturation	[-]
γ	Énergie interfaciale	$[\text{J.m}^{-2}]$
γ_e	Énergie libre de lisière	$[\text{J.m}^{-1}]$
$\gamma_{g,l}$	Tension interfaciale germe/liquide	$[\text{J.m}^{-2}]$
$\gamma_{s,l}$	Tension interfaciale substrat/liquide	$[\text{J.m}^{-2}]$
$\gamma_{s,g}$	Tension interfaciale substrat/germe	$[\text{J.m}^{-2}]$
ε	Puissance d'agitation dissipée	$[\text{W.Kg}^{-1}]$
Φ	Fraction volumique	[-]
Φ_d	Densité de flux de transfert de matière	$[\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}]$
ρ	Masse volumique	$[\text{Kg.m}^{-3}]$
σ_G	Ecart type de la distribution des tailles des gouttes	$[\mu\text{m}]$
σ_P	Ecart type de la distribution des tailles des particules	$[\mu\text{m}]$
σ	Sursaturation relative	[-]
ΔC	Sursaturation absolue	$[\text{mol.m}^{-3}]$
ΔG	Enthalpie libre ; Énergie d'activation de germination	$[\text{J.mol}^{-1}]$
ΔG_{het}^{crit}	Energie d'activation nécessaire de nucléation hétérogène	$[\text{J.mol}^{-1}]$
ΔG_{hom}^{crit}	Energie d'activation nécessaire de nucléation homogène	$[\text{J.mol}^{-1}]$
ΔG_{surf}^{crit}	Energie d'activation nécessaire de nucléation secondaire de surface	$[\text{J.mol}^{-1}]$
ΔH_f	Enthalpie de fusion	$[\text{J.mol}^{-1}]$
μ	Potentiel chimique du soluté dans la solution sursaturée	$[\text{J.mol}^{-1}]$
μ°	Potentiel chimique du soluté dans l'état de référence	$[\text{J.mol}^{-1}]$
μ^*	Potentiel chimique du soluté à l'équilibre thermodynamique	$[\text{J.mol}^{-1}]$
$\Delta\mu$	Différence des potentiels chimiques dans les phases sursaturée et saturée	$[\text{J.mol}^{-1}]$
v_m	Volume d'une molécule dans le germe	$[\text{m}^3]$
Δp	Suppression de Laplace	[Pa]
ΔT	Degré de sous-refroidissement	$[\text{°C}]$
ν	Viscosité cinématique de la solution	$[\text{m}^2.\text{s}^{-1}]$

μ	Viscosité	[Pa.s]
θ	Angle de mouillage	[-]

Abréviations :

AB	Acide/Base
ACF	Auto Correlation Function
BCF	Burton Cabrera Franck
CLD	Distribution de la Longueur des Corde
DLS	Dynamic Light Scattering
DSC	Differential Scanning Calorimetry
DTG	Distribution des Tailles des Gouttes
DTP	Distribution des Tailles des Particules
EGDS	Ethylène Glycol Distéarate
FBRM	Focused Beam Reflectance Measurement
FS	Fraction du solide
HDC	Hydrodynamic Chromatography
H/E	Huile dans Eau
LED	Light Emitting Diode
LZM	Limite de Zone Métastable
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
NIR	Near Infra Red
PBE	Population Balance Equation
TA	Tensioactif
VCN	Variation Coefficient Number

Références bibliographiques

- [Abismaïl 1999a] **Abismaïl B., Canselier J.P., Wilhelm A.M., Delmas H. & Gourdon C.** Emulsification by ultrasound: Drop size distribution and stability. *Journal of Histochemistry and Cytochemistry* (1999) **47(5)**: pp. 75-83
- [Abismaïl 1999b] **Abismaïl B.** Comparaison de procédés d'émulsification par agitation mécanique et par ultrasons de puissance : granulométrie et stabilité. Institut national polytechnique de Toulouse, France. **1999**
- [Alba 1999] **Alba F., Crawley M., Fatkin J., Higgs D.M.J. & Kippax P.G.** Acoustic spectroscopy as a technique for the particle sizing of high concentration colloids, emulsions and suspensions . *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* (1999) **153 (1-3)** : pp. 495-502
- [Alban 2004] **Alban F.B., Sajjadi S. & Yianneskis M.** Dynamic tracking of fast liquid-liquid dispersion processes with a real-time in-situ optical technique. *Trans IChemE, Part A, Chemical Engineering Research and Design* (2004) **82(A8)**: pp. 1054-1060
- [Allen 2002] **Allen K., Davey R.J., Ferrari E., Towler C. & Tiddy G.J.** The crystallization of glycine polymorphs from emulsions, microemulsions, and lamellar phases. *Crystal Growth & Design* (2002) **2**: pp. 523-527
- [Allured 1998a] **Allured M.** McCutcheon's Emulsifiers & Detergents (International edition). Allured M. (Ed.). MC Publishing Co, **1998**
- [Allured 1998b] **Allured M.** McCutcheon's Functional Materials (International edition). MC Publishing Co (Ed.), **1998**
- [Alopaeus 2002] **Alopaeus V., Koskinen J., Keskinen K.I. & Majander J.** Simulation of the population balances for liquid-liquid systems in a nonideal stirred tank. Part 2-parameter fitting and the use of the multiblock model for dense dispersions. *Chemical Engineering Science* (2002) **57**: pp. 1815-1825
- [Amrhein 1996] **Amrhein M., Srinivasan B., Bonvin D. & Schumacher M.M.** Inferring concentrations on-line from near-infrared spectra: Nonlinear calibration via mid-infrared measurements. *Computers & Chemical Engineering* (1996) **2, Supplement 2**: pp. 975-980
- [Armenate 1989] **Armenate P.M. & Kirwan D.J.** Mass transfer to microparticles in agitated systems. *Chemical Engineering Science* (1989) **44**: pp. 2781-2796

- [Astier 2008] **Astier J.P. & Veesler S.** Using temperature to crystallize proteins: a mini-review. *Crystal Growth & Design* (2008) **8**: pp. 4215-4219
- [Bae 1989] **Bae J. & Tavralides L.L.** Laser capillary spectrophotometry for drop-size concentration measurements. *AIChE J* (1989) **35**: p. 1073
- [Barnes 1993] **Barnes H.A.** Rheology of emulsions: a review. *Colloids and Surfaces A* (1993) **91**: pp. 89-95
- [Barrett 1999] **Barrett P. & Glennon B.** In-line FBRM monitoring of particle size in dilute agitated suspensions. *Particle & Particle Systems Characterization* (1999) **16**: pp. 207-211
- [Bauer 2004] **Bauer M.** Cristallisation et polymorphisme: Description du phénomène. *Techniques de l'ingénieur* (2004) **AF 3640**
- [Becher 1965] **Becher P.** Emulsions: theory and practice. 2nd ed. Reinhold Publishing Corp NY (Ed.), 1965
- [Becher 1984] **Becher P.** HLB: a survey. Surfactants Solution, [Proc. Int. Symp.] 4th. (1984) **3**: pp. 1925-1945
- [Becker 2011] **Becker J., Puel F., Henry R. & Sheibat-Othman N.** Investigation of Discrete Population Balance Models and Breakage Kernels for Dilute Emulsification Systems. *Industrial Engineering Chemistry Research* (soumis mars 2011)
- [Blandin 2000] **Blandin A.F., Rivoire A., Mangin D., Klein J.P. & Bossoutrot J.M.** Using in-situ image analysis to study the kinetics of agglomeration in suspension. *Particle & Particle Systems Characterization* (2000) **17**: pp. 16-20
- [Blandin 2003] **Blandin A.F., Mangin D., Rivoire A., Klein J.P. & Bossoutrot J.M.** Agglomeration in suspension of salicylic acid fine particles: influence of some process parameters on kinetics and agglomerate final size. *Powder Technology* (2003) **130**: pp. 316-323
- [Bolzinger 2007] **Bolzinger M.A., Lafferrere L., Cogne C., Salvatori F., Ardaud P., Zanetti M. & Puel F.** Effects of surfactants on crystallization of ethylene glycol distearate in oil-in-water emulsion. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* (2007) **299(1-3)**: pp. 93-100
- [Borwankar 1986] **Borwankar R.P., Chung S.I. & Wasn D.T.** Drop sizes in turbulent liquid-liquid dispersions containing polymeric suspension stabilisers. I. The breakage mechanism. *Journal of Applied Polymer Science* (1986) **32**: pp. 5749-5762
- [Borwankar 1997] **Borwankar R.P. & Case S.E.** Rheology of emulsions foams and gels. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* (1997) **2(6)**: p. 584

- [**Brandolin 1991**] Brandolin A. & Garcia-Rubio L.H. Particle Size Distribution II- Assessment and Characterization (Th. Provder, Ed.), ACS Symposium Series 472. . ACS, Washington, **1991**
- [**Briesen 2006**] **Briesen H.** Simulation of crystal size and shape by means of a reduced two-dimensional population balance model. *Chemical Engineering Science* (2006) **61(1)**: pp. 104-112
- [**Brochette 1999**] **Brochette P.** Émulsification : Élaboration et étude des émulsions. *Techniques de l'ingénieur* (1999) **J 2150**
- [**Brown 2004**] **Brown D.A.R., Jones P.N. & Middleton J.C.** Part A: Measuring tools and techniques for mixing and flow visualization studies. In *Handbook of industrial mixing*. Paul EL, Atiemo-Obeng VA & Kresta SM (Eds.). **2004**.pp. 145-201
- [**Buckton 1998**] **Buckton G., Yonemochi J., Hammond A. & Moffat A.** The use of near infra-red spectroscopy to detect changes in the form of amorphous and crystalline lactose. *International Journal of Pharmaceutics* (1998) **168(2)**: pp. 231-241
- [**Buffin 2009**] **Buffin P.** Traitement d'images par transformée circulaire de Hough : application à une émulsion». Rapport de fin d'études Licence Professionnelle Automatique et Informatique Industrielle (2009)
- [**Bujalski 1987**] **Bujalski W., Nienow A.W., Chatwin S. & Cooke M.** The dependency on scale of power numbers of Rushton disc turbines. *Chemical Engineering Science* (1987) **42**: pp. 317-326
- [**Cameirao 2011**] **Cameirao A., Le Ba H., Darbouret M., Herri J.M., Peytavy J.L., & Glénat P.** Chord length distributions interpretation using a polydispersed population: modeling and experiments. *Journal of Crystal Growth* (2011), manuscript accepté
- [**Canselier 2002**] **Canselier J.P., Delmas H., Wilhelm A.M., Abismail B. & Salager J.L.** Ultrasound emulsification: An overview. *Journal of dispersion science and technology* (2002) **23(1-3)**: pp. 333-349
- [**Canselier 2004**] **Canselier J.P. & Poux M.** Procédés d'émulsification: Mécanismes de formation des émulsions. *Techniques de l'ingénieur* (2004) **J 2152**
- [**Chaffai 2005**] **Chaffai N.** Travaux pratiques de pharmacie galénique- 3ème année. (2005)
- [**Charcosset 2004**] **Charcosset C., Limayem I. & Fessi H.** The membrane emulsification process- A review. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* (2004) **79**: pp. 209-218
- [**Chatzi 1987**] **Chatzi E. & Lee J.M.** Analysis of interactions for liquid-liquid dispersions in agitated vessels. *Industrial & Engineering Chemistry*

Research (1987) 26: pp. 2263-2267

- [Chatzi 1991a] **Chatzi E.G., Boutris C.J. & Kiparissid C.** On-Line Monitoring of Drop Size Distributions in Agitated Vessels. 1. Effects of Temperature and Impeller Speed. *Industrial & Engineering Chemistry Research* (1991) 30: pp. 536-543
- [Chatzi 1991b] **Chatzi E.G., Boutris C.J. & Kiparissides C.** On-Line Monitoring of Drop Size Distributions in Agitated Vessels. 2. Effect of Stabilizer Concentration. *Industrial & Engineering Chemistry Research* (1991) 30: pp. 1307-1313
- [Clark 1988] **Clark M.M.** Drop breakup in a turbulent flow- II. Experiments in a small mixing vessel. *Chemical Engineering Science* (1988) 43 (3): pp. 681-692
- [Clause 2005] **Clause D., Gomez F., Dalmazzone C. & Noik C.** A method for the characterization of emulsions, thermogravimetry: Application to water-in-crude oil emulsion. *Journal of Colloid and Interface Science* (2005) 287: pp. 694-703
- [Costaz 1996] **Costaz H.** Encapsulation d'un principe actif par double émulsion : mise au point d'un procédé de formation de systèmes réservoirs. Université Claude Bernard Lyon1. 1996
- [Coulaloglou 1976] **Coulaloglou C.A. & Tavlarides L.L.** Drop size distributions and coalescence frequencies of liquid-liquid dispersions in flow vessels. *AIChE Journal* (1976) 22(2): pp. 289-297
- [Coulaloglou 1977] **Coulaloglou C.A. & Tavlarides L.L.** Description of interaction processes in agitated liquid-liquid dispersions. *Chemical Engineering Science* (1977) 32: pp. 1289-1297
- [Coupland 2002] **Coupland J.N.** Crystallisation in emulsion. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* (2002) 7: pp. 445-450
- [Courtney 1997] **Courtney D.L.** Emulsifier selection / HLB. *Surfactant science series* (1997) 68: pp. 127-138
- [Crombie 1997] **Crombie R.L.** Cold Pearl surfactant-based blends. *International Journal of Cosmetic Science* (1997) 19: pp. 205-214
- [Davey 1995] **Davey R.J., Garside J. Hilton A.M., McEwan D. & Morrison J.W.** Purification of molecular mixtures below the eutectic by emulsion crystallization. *Nature* (1995) 375: pp. 664-666
- [Davey 1996] **Davey R.J., Garside J. Hilton A.M., McEwan D. & Morrison J.W.** Emulsion solidification of meta-chloronitrobenzene: purification and crystallization. *Journal of Crystal Growth* (1996) 166: pp. 971-975

- [Davey 1997] **Davey R.J., Hilton A.M. & Garside J.** Crystallization from oil in water emulsions: Particle synthesis and purification of molecular materials. *Trans Institution of Chemical Engineers* (1997) **75, Part A**: pp. 245-251
- [Davis 1994] **Davis H.T.** Factors determining emulsion type: hydrophile-lipophile balance and beyond. *Colloids and Surfaces A* (1994) **91**: pp. 9-24
- [Day 2001] **Day, M.** Features - Optimizing the Manufacture of Solid Dosage Forms with NIR Spectroscopy. *Pharmaceutical Technology Europe* (2001) **13(4)**:pp. 22-27
- [Dombrowski 2007] **Dombrowski R.D., Litster J.D., Wagner N.J. & He Y.** Crystallization of alpha-lactose monohydrate in a drop-based microfluidic crystallizer. *Chemical Engineering Science* (2007) **62**: pp. 4802-4810
- [Elicabe 1989] **Elicabe G.E. & Garcia-Rubio L.H.** Latex particle size distribution from turbidimetry using inversion techniques. *Journal of colloid and interface science* (1989) **129 (1)**: pp. 192-200
- [Espitalier 1997] **Espitalier F., Biscans B. & Laguerie C.** Particle design Part B: batch quasi-emulsion process and mechanism of grain formation of ketoprofen. *Chemical Engineering Journal* (1997) **68**: pp. 103-114
- [Evans 1998] **Evans D.F. & Wennerstrom H.** The colloidal domain: where physics, chemistry, biology and technology meet (chap 8). Evans DF & Wennerstrom H (Eds.); Wiley. 1998. pp. 325-362
- [Farrell 1995] **Farrell R.J. & Tsai Y.C.** Nonlinear controller for batch crystallization: Development and experimental demonstration. *AIChE J.* (1995) **41(10)**: pp. 2318-2321
- [Fevotte 2004] **Fevotte G., Calas J., Puel F. & Hoff C.** Applications of NIR spectroscopy to monitoring and analyzing the solid state during industrial crystallization processes. *International Journal of Pharmaceutics* (2004) **273**: pp. 159-169
- [Floury 2004a] **Floury J., Bellettre J., Legrand J. & Desrumaux A.** Analysis of a New Type of High Pressure Homogenizer. A. Study of the Flow Pattern. *Chemical Engineering Science* (2004) **59(4)**: pp. 843-853
- [Floury 2004b] **Floury J., Legrand J. & Desrumaux A.** Analysis of a New Type of High Pressure Homogenizer. B. Study of Droplet Break-up and Recoalescence phenomena. *Chemical Engineering Science* (2004) **59(6)**: pp. 1285-1294
- [Gagniere 2009] **Gagniere E., Mangin D., Puel F., Monnier O., Garcia E. & Klein J.P.** Formation of Co-crystals: kinetic and thermodynamic aspects. *Journal of Crystal Growth* (2009) **311**: pp. 2689-2695

- [Garti 2001] **Garti N. & Yano J.** The roles of emulsifiers in fat crystallization. In *Crystallization processes in fats and lipids systems*. Garti N & Sato K (Eds.). **2001**.pp. 211-250
- [Goh 2010] **Goh L., Chen K., Bhamidi W., He G., Kee N.C.S., Kenis P.J.A., Zukoski C.F. & Braatz R.D.** A stochastic model for nucleation kinetics. Determination in droplet-based microfluidic systems. *Crystal Growth & Design* (2010) **10**: pp. 2515-2521
- [Gong 2007] **Gong T., Shen J., Hu Z., Marquez M. & Cheng Z.** Nucleation rate measurement of colloidal crystallization using microfluidic emulsion droplets. *Langmuir* (2007) **23**: pp. 2919-2923
- [Gossen 1986] **Gossen P.D., Kourti T., Penlidis A., MacGregor J.F. & Hamielec A.E.** 6th International IFAC/IFIP/IMEKO Conference on Instrumentation and Automation, **1986**
- [Gossen 1988] **Gossen P.D.** On-Line Particle Size Measurement and Mathematical Modelling of Continuous Poly(Vinyl Acetate) Emulsion Polymerization. Ph.D. thesis, Mc-Master University, Hamilton, Ontario, Canada. **1988**
- [Greaves 2008] **Greaves D., Boxall J., Mulligan J., Montesi A., Creek J., Sloan E.D. & Koh C.A.** Measuring the particle size of a known distribution using the focused beam reflectance measurement technique. *Chemical Engineering Science* (2008) **63**: pp. 5410-5419
- [Griffin 1949] **Griffin W.C.** Classification of surface active agents by HLB. *Journal of the Society of Cosmetic Chemists* (1949) **1**: pp. 311-326
- [Griffin 1954] **Griffin W.C.** Calculation of HLB values of non-ionic surfactants. *Journal of the Society of Cosmetic Chemists* (1954) **5**: pp. 249-256
- [Grossier 2009] **Grossier R. & Veessler S.** Reaching one single and stable critical cluster through finite-sized systems. *Crystal Growth and Design* (2009) **9**, N94: pp. 1917-1922
- [Grossier 2011] **Grossier R., Hammadi Z., Morin R., Magnaldo A. & Veessler S.** Small volume: a key to control nucleation. *Conférence plénière International Symposium of Industrial Crystallization ISIC18*, Zurich, 14-16 septembre **2011**
- [Gruy 2008] **Gruy F.** Caractérisation des nanoparticules et précipitation. *Récents Progrès en Génie des Procédés* (2008) **97**: pp. 151-158
- [Hamada 2002] **Hamada Y., Kobayashi I., Nakajima M. & Sato K.** Optical and interfacial tension study of crystallization of n-alkane in oil-in-water emulsion using monodispersed droplets. *Crystal Growth & Design* (2002) **2(6)**: pp. 579-584

- [Hamielec 1973] **Hamielec A.E. & Wright J.D.** Chemistry in Canada, 27; Hamielec A.E. & Wright J.D.(Eds.), 1973.
- [Heffels 1991] **Heffels S.K., De Jong E.J.** *AIChE Symp. Series* (1991) **87 (284)**: pp.170-181
- [Hemrajani 2004] **[41] Hemrajani R.R. & Tatterson G.B.** Mechanically stirred vessels *in*: Paul E.L., Atiemo-Obeng V.A. & Kresta S.M. (Eds), Handbook of Industrial Mixing, Handbook of Industrial Mixing, John Wiley & Sons, (2004): pp. 345-390
- [Henry 2006] **Henry M.** Développement et application des techniques d'analyse in-situ pour le suivi de cristallisations industrielle. (2006). Thèse N° 91-2006 à l'Université Claude Bernard LyonI.
- [Henry 2010] **Henry R.** Rapport de stage Master Recherche en Génie des Procédés aux LAGEP (2010) : Analyse du procédé d'émulsification : suivi expérimental par vidéo in situ et modélisation à l'aide d'une équation de bilan de population.
- [Herndl 1981] **Herndl G. & Mersmann A.** Fluid dynamics and mass transfer in stirred suspension. *Chemical Engineering Communications* (1981) **13**: pp. 23-37
- [Himawan 2006] **Himawan C., Starov V.M. & Stapley A.G.F.** Thermodynamic and kinetic aspects of fat crystallization. *Advances in Colloid and Interface Science* (2006) **122**: pp. 3-33
- [Hindle 2000] **Hindle S., Povey M.J.W. & Smith K.** Kinetics of crystallization in n-hexadecane and cocoa butter oil-in water emulsions accounting for droplet collision-mediated nucleation. *Journal of Colloid and Interface Science* (2000) **232**: pp. 370-380
- [Hinze 1955] **Hinze J.O.** Fundamentals of the hydrodynamic mechanism of splitting in dispersion processes. *AIChE J.* (1955) **1(3)**:pp. 289-295
- [Hocq 1994] **Hocq S., Milot J.F., Gourdon C. & Casamatta G.** Electrical conductivity capillary technique; a new technique for bivariate drop-size-concentration distribution measurements. *Chemical Engineering Science* (1994) **49**: pp. 481-489
- [Hong 1983] **Hong P.O. & Lee J.M.** Unsteady-state liquid-liquid dispersions in agitated vessels. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development* (1983) **22**: pp. 130-135
- [Hukkanen 2003] **Hukkanen E.J. & Braatz R.D.** Measurement of particle size distribution in suspension polymerization using in situ laser backscattering. *Sensors and Actuators B* (2003) **96(1-2)**: pp. 451-459

- [Ildefonso 2010] **Ildefonso M., Revalor E., Punniam P., Salmon J.B., Candoni N. & Veessler S.** Nucleation and polymorphism explored via an easy□to use microfluidic Tool. *Journal of Crystal Growth* (2010) [doi:10.1016/j.jcrysgro.2010.11.098](https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2010.11.098)
- [Ildefonso 2011a] **Ildefonso M., Candoni N. & Veessler S.** Using microfluidic for fast, accurate measurement of nucleation kinetics, soumis à *Crystal Growth and Design* (2011)
- [Ildefonso 2011b] **Ildefonso M., Candoni N. & Veessler S.** Microfluidic, a new scale to study nucleation. *Conference plénière International Symposium of Industrial Crystallization ISIC18*, Zurich, 14-16 septembre 2011
- [Illingworth 1987] **Illingworth J. & Kittler J.** The adaptive Hough Transform. *IEEE Transactions on Pattern Analysis and Machine Intelligence* (1987) **9(5)**: pp. 690-698
- [Illingworth 1988] **Illingworth J. & Kittler J.** A Survey of the Hough Transform. *Computer vision, graphics and image processing* (1988) **44**: pp. 87-116
- [Israelachvili 1985] **Israelachvili J.** Intermolecular and surfaces forces, with application to colloidal and biological systems. . Academic Press, 1985
- [Johnson 1979] Johnson J.C. Emulsifiers and emulsifying techniques. Noyes Data Corp. PR (Ed.). NJ, 1979
- [Kail 2009] **Kail N., Marquardt W. & Briesen H.** Estimation of particle size distributions from focused beam reflectance measurements based on an optical model. *Chemical Engineering Science* (2009) **64**: pp. 984-1000
- [Kamat 1989] **Kamat M.S., Lodder R.A. & DeLuca P.** Near-Infrared spectroscopic determination of residual moisture in lyophilized sucrose through intact glass vials. *Pharmaceutical Research* (1989) **6(11)**: pp. 961-965
- [Kashchiev 1991] **Kashchiev D., Verdoes D. & and van Rosmalen G. M.** Induction time and metastability limit in new phase formation. *Journal of Crystal Growth* (1991) **110**: pp. 373-380
- [Kashchiev 1998] **Kashchiev D., Kaneko N. & Sato K.** Kinetics of crystallization in polydisperse emulsions. *Journal of Colloid and Interface Science* (1998) **208**: pp. 167-177
- [Kashchiev 2000] **Kashchiev D.** “Chapter : driving force for nucleation” in “Nucleation : Basic theory with applications” Butterworth Heinemann (2000): pp. 9-16
- [Kashchiev 2003] **Kashchiev D. & Van Rosmalen G.M.** Review: Nucleation in solutions revisited. *Crystal Research & Technology* (2003) **38**: pp. 555-574

- [Kashchiev 2005] **Kashchiev D., Vekilov P.G. & Kolomeisky A.B.** Kinetics of two-step nucleation of crystals. *Journal of Chemical Physics* (2005) **122(24)**: p. 244706
- [Katsugari 2001] **Katsugari T., Kaneko N. & Sato K.** Effects of addition of hydrophobic sucrose fatty acid oligoesters on crystallization rates of n-hexadecane in oil-in-water emulsions. *Colloids Surfaces B: Biointerfaces* (2001) **20**: pp. 229-237
- [Khalil 2009] **Khalil A., Puel F., Chevalier Y., Rivoire A. & Klein J.P.** Procédé de formulation par cristallisation en émulsion : étude de la distribution en taille de gouttes par vidéo in situ, Congrès SFGP Marseille. *Récents Progrès en Génie des Procédés* (2009) **98**
- [Kiparissides 1978] **Kiparissides C.** Modelling and Experimental Studies of a Continuous Emulsion Polymerization Reactor. McMaster University, Hamilton, Ontario, Canada. **1978**
- [Kiparissides 1980] **Kiparissides C., MacGregor J.F., Singh S. & Hamielec A.E.** Continuous emulsion polymerization of vinyl acetate. Part III: Detection of reactor performance by turbidity-spectra and liquid exclusion chromatography. *Canadian Journal of Chemical Engineering* (1980) **58 (1)** : pp. 65-71
- [Klein 2004] **Klein J.P.** Cours «Agitation mécanique»- 2ème année IUT (2004)
- [Knowlton 1996] **Knowlton J. & Pearce S.** The handbook of cosmetic science et technology. Cet éditeur permet d'accéder en ligne à des tables de valeurs HLB, à l'URL suivante : <http://www.cotpubco.demon.co.uk>. Cotswold Publishing Cie (Ed.). **1996**
- [Kolmogorov 1941] **Kolmogorov A.** The local structure of turbulence in incompressible viscous fluid for very large Reynolds numbers. *C.R. Academy of Science, U.S.S.R.* (1941) **30**: pp. 301-305
- [Konno 1983] **Konno M., Aoki M. & Saito S.** Scale effect on break up process in liquid-liquid agitated tank. *Journal of Chemical Engineering of Japan* (1983) **16**: pp. 312-319
- [Konno 1988] **Konno M., Muto T. & Saito S.** Coalescence of dispersed drops in an agitated tank. *Journal of Chemical Engineering of Japan* (1988) **21**: pp. 3335-3338
- [Kourti 1988a] **Kourti T., MacGregor J.F., Hamielec A.E., Nicoli D.F. & Elings V.B.** *Proc. Symp PMSE ACS. Ser.* (1988) **58**: p. 169
- [Kourti 1988b] **Kourti T., MacGregor J.F., Hamielec A.E., Nicoli D.F. & Elings V.B.** *Proc. ACS PMSE Symp. Ser.* (1988) **59**: p. 160

- [**Kourti 1989**] **Kourti T.** Polymer latexes: production by homogeneous nucleation and methods for particle size determination. Ph.D. thesis, McMaster University, Hamilton, Ontario, Canada. **1989**
- [**Kruyt 1952**] **Kruyt H.R.** Colloid Science (volume1). Elsevier (Ed.), **1952**
- [**Lafferrere 2004a**] **Lafferrere L., Hoff C. & Veesler S.** Study of liquid–liquid demixing from drug solution. *Journal of Crystal Growth* (**2004**) **269**: pp. 550-557
- [**Lafferrere 2004b**] **Lafferrere L., Hoff C. & Veesler S.** In situ monitoring of the impact of liquid-liquid phase separation on drug crystallization by seeding. *Crystal Growth & Design* (**2004**) **4(6)**: pp. 1175-1180
- [**Langston 2001**] **Langston P.A. & Jones T.F.** Non-spherical 2-dimensional particle size analysis from chord measurements using Bayes’Theorem. *Particle & Particle Systems Characterization* (**2001**) **18**: pp. 12-21
- [**Lasheras 2002**] **Lasheras J.C., Eastwood C., Martinez-Bazan C. & Montanes J.L.A.** Review of Statistical Models for Break-up of an Immiscible Fluid Immersed into a Fully Developed Turbulent Flow. *International Journal of Multiphase Flow* (**2002**) **28**: p. 247
- [**Lasigetty 1986**] **Lasigetty J.S., Das P.K. & Kumar R.** Breakage of viscous and non-newtonian drops in stirred vessel. *Chemical Engineering Science* (**1986**) **41(1)**:pp. 65-72
- [**Laval 2007**] **Laval P., Salmon J.B. & Joanicot M.** A microfluidic device for investigating crystal nucleation kinetics. *Journal of Crystal Growth* (**2007**) **303**: p. 622
- [**Leng 2004**] **Leng D.E. & Calabresse R.V.** Immiscible liquid-liquid systems. In *Handbook of industrial mixing*. Paul EL, Atiemo-Obeng VA & Kresta SM (Eds.). **2004**.pp. 639-754
- [**Li 2005a**] **Li M. & Wilkinson D.** Determination of non-spherical particle size distribution from chord length measurements. Part 1: Theoretical analysis. *Chemical Engineering Science* (**2005**) **60**: pp. 3251-3265
- [**Li 2005b**] **Li M., Wilkinson D. & Patchigolla K.** Determination of non-spherical particle size distribution from chord length measurements. Part 2: Experimental validation. *Chemical Engineering Science* (**2005**) **60 (18)**: pp. 4992-5003
- [**Liao 2009**] **Liao Y. & Lucas D.A.** Litterature Review of Theoretical Models for Drop and Bubble Breakup in Turbulent Dispersions. *Chemical Engineering Science* (**2009**) **64**: pp. 3389-3406
- [**Liao 2010**] **Liao Y. & Lucas D.A.** Litterature Review on Mechanisms and Models for the Coalescence Process of Fluid Particles. *Chemical Engineering Science* (**2010**) **65**: p. 2851

- [Liiri 2002] **Liiri M., Koiranen T. & Aittamaa J.** Secondary nucleation due to crystal-impeller and crystal-vessel collisions by population balances in CFD-modelling. *Journal of Crystal Growth* (2002) **237-239**: pp. 2188-2193
- [Lopez 2002] **Lopez C., Bourgaux C., Lesieur P., Bernadou S., Keller G. & Ollivon M.** Thermal and Structural behaviour of milk fat-3 Influence of cooling rate and droplet size of cream crystallization. *Journal of Colloid and Interface Science* (2002) **254**: pp. 64-78
- [Maa 1996] **Maa Y.F. & Hsu C.** Liquid-liquid emulsification by rotor/stator homogenization. *Journal of Controlled Release* (1996) **38(2-3)**: pp. 219-228
- [Maaß 2010] **Maaß S., Wollny S., Voigt A. & Kraume M.** Experimental comparison of measurement techniques for drop size distributions in liquid/liquid dispersions. *in press*
- [Maggioris 2000] **Maggioris D., Goulas A., Alexopoulos A.H., Chatzi E.G. & Kiparissides C.** Prediction of particle size distribution in suspension polymerisation reactors: effect of turbulence nonhomogeneity. *Chemical Engineering Science* (2000) **55(20)**: pp. 4611-4627
- [Markovich 1997] **Markovich R.J., Anderson Evans C., Coscolluela C.B., Zibas S.A. & Rosen, J.** Spectroscopic identification of an amorphous-to-crystalline drug transition in a solid dispersion SCH 48461 capsule formulation. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* (1997) **16(4)**: pp. 661-673
- [Matthews 1998] **Matthews H.B. & Rawlings J.B.** Batch crystallization of a photochemical: modeling, control, and filtration. *AIChE J.* (1998) **44(5)**: pp. 1119-1127
- [Mc_Clements 1997] **Mc Clements D.J. & Dungan S.R.** Effect of colloid interactions on the rate of interdroplet heterogeneous nucleation in oil-in-water emulsions. *Journal of Colloid and Interface Science* (1997) **186**: pp. 17-28
- [Mersmann 1982] **Mersmann A. & Grossman H.** Dispersion of immiscible liquids in agitated vessels. *International Chemical Engineering* (1982) **22(4)**: p. 581
- [Mersmann 2001] **Mersmann A.** Crystallization technology handbook (second edition). Mersmann A (Ed.). Marcel Dekker, Inc, New York, **2001**
- [Miller 1994] **Miller S.M. & Rawlings J.B.** Model identification and control strategies for batch cooling crystallizers. *AIChE J.* (1994) **40(8)**: pp. 1312-1327

- [Mollet 2001] **Mollet H. & Grubenmann A.** Formulation technology: Emulsions, suspensions, solid forms. Wiley-VCH W (Ed.), **2001**
- [Monnier 1995] **Monnier O., Klein J.P., Hoff C. & Ratsimba B.** Particle size determination by laser reflection: Methodology and problems. *Particle & Particle Systems Characterization* (1995) **13** pp. 10-17
- [Monnier 1997] **Monnier O., Févotte G.; Hoff C. & Klein J.P.** Model identification of batch cooling crystallizations through calorimetry and image analysis. *Chemical Engineering Science* (1997) **52(7)**: pp. 1125-1139
- [Monnier 2001a] **Monnier O.** « The use of FBRM to improve an Isomer Separation process” *Lasentec Users Forum*, Barcelona, Spain **2001**
- [Monnier 2001b] **Monnier O.** « Pseudo polymorph transition: the use of FBRM and PVM” *Lasentec Users Forum*, Barcelona, Spain **2001**
- [Mullin 2001] **Mullin J.W.** Crystallisation (fourth edition). Butterworth-Heinmann Ltd O (Ed.), **2001**
- [Nakashima 2000] **Nakashima T., Shimizu M. & Kukizaki M.** Particle control of emulsion by membrane emulsification and its application. *Advanced Drug Delivery Reviews* (2000) **45**: pp. 47-56
- [Narsimhan 1984] **Narsimhan G., Nejfelt G. & Ramkrishna D.** Breakage functions for droplets in agitated liquid-liquid dispersions. *AIChE J* (1984) **30 (3)**: p. 457
- [Noro 1978] **Noro S.** Studies on liquid-liquid dispersion by mechanical agitation. *Progress in Organic Coatings* (1978) **6(3)**: pp. 271-314
- [O'lenik 1997] **O'lenik A.J. & Parkinson J.K.** Applying the three dimensional HLB system. *Cosmetics & Toiletries* (1997) **112**: pp. 59-60
- [Ohara 1973] **Ohara M. & Reid R.C.** Modeling crystal growth rates from solution. . Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, **1973**
- [Orechioni 1983] **Orechioni A., Puissieux F. & Seiller M.** Notions de HLB et HLB critique. In *Galenica 5, Les systèmes dispersés, vol.1 : Agents de surface et émulsions*. Puissieux F. et Seiller M. (Ed.). **1983**.pp. 153-194
- [Oullion 2005] **Oullion M.** Etude de la cristallisation discontinue par spectroscopie ATR-FTIR in-situ, analyse d'images et modélisation par bilan de population bidimensionnel: application à la vanilline. Université Claude Bernard Lyon1. **2005**
- [O'Rourke 2005] **O'Rourke A.M. & MacLoughlin P.F.** A comparison of measurement techniques used in the analysis of evolving liquid-liquid dispersions. *Chemical Engineering and Processing* (2005) **44**: pp. 885-894

- [O'Rourke 2010] **O'Rourke A.M. & MacLoughlin P.F.** A study of drop breakage in lean dispersions using the inverse-problem method. *Chemical Engineering Science* (2010) **65**(11): pp. 3681-3694
- [Pacek 1993] **Pacek A.W., Moore I.P., Calabrese R.V. & Nienow A.W.** Evolution of drop size distributions and average drop diameter in liquid-liquid dispersions before and after phase inversion. *Trans IChemE* (1993) **71**, Part A
- [Pacek 1994a] **Pacek A.W., Moore I.P.T., Calabrese R.V. & Nienow A.W.** Video technique to measuring dynamics of liquid-liquid dispersion during phase inversion. *AIChE Journal* (1994) **40** (12): pp. 1940-1949
- [Pacek 1994b] **Pacek A.W., Nienow A.W. & Moore I.P.T.** On the structure of turbulent liquid-liquid dispersed flows in a agitated vessel. *Chemical Engineering Science* (1994) **49**(20): pp. 3485-3498
- [Pacek 1999] **Pacek A.W., Chamsart S., Nienow A.W. & Bakker A.** The influence of impeller type on mean drop size and drop size distribution in an agitated vessel. *Chemical Engineering Science* (1999) **54**:pp. 4211-4222
- [Pangarkar 2002] **Pangarkar V.G., Yawalkar A.A., Sharma M.M. & Beenackers A.A.C.M.** Particle-Liquid Mass Transfer Coefficient in Two-/Three-Phase Stirred Tank Reactors. *Industrial & Engineering Chemistry Research* (2002) **41**(17): pp. 4141-4167
- [Park 1975] **Park J. & Blair L.M.** The effect of coalescence on drop size distribution in agitated liquid-liquid dispersion. *Chemical Engineering Science* (1975) **30**: pp. 1057-1064
- [Patruno 2009] **Patruno L.E., Dorao C.A., Svendsen H.F. & Jakobsen H.A.** Analysis of breakage kernels for population balance modeling. *Chemical Engineering Science* (2009) **64**: p. 501
- [Paul 2003] **Paul E.L., Atiemo-Obeng V.A. & Kresta S.M.** Handbook of industrial mixing: science and practice. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2004
- [Peng 2007] **Peng T., Balijepalli A., Gupta S.K. & LeBrun T.** Algorithms for on-line monitoring of microspheres in an optical tweezers-based assembly cell, transactions of the ASME. *Journal of Computing and Information Science in Engineering* (2007) **7**(4): pp. 330-338
- [Pollock 1984] **Pollock M.J.** Modelling and Control of Sustained Oscillations in the Continuous Emulsion Polymerization of Vinyl Acetate. McMaster University, Hamilton, Ontario, Canada. 1984
- [Poré 1976] **Poré J.** Les dispersions aqueuses : suspensions, émulsions, mousses. Société des Publications « Le Cuir » (Ed.). Paris, 1976

- [**Poux 2004**] **Poux M. & Canselier J.P.** Procédés d'émulsification : Techniques et appareillage. *Techniques de l'ingénieur* () **J 2153**
- [**Povey 2001**] **Povey M.J.W.** Crystallization of oil in water emulsion. In *Crystallization processes in fats and lipids systems*. Garti N & Sato K (Eds.). **2001**.p. 251–288
- [**Puel 2003a**] **Puel F., Févotte G. & Klein J.P.** Simulation and analysis of industrial crystallization processes through multidimensional population balance equations. Part 1: a resolution algorithm based on the method of classes. *Chemical Engineering Science* (**2003**) **58(16)**: pp. 3715-3727
- [**Puel 2003b**] **Puel F., Févotte G. & Klein J.P.** Simulation and analysis of industrial crystallization processes through multidimensional population balance equations. Part 2: a study of semi-batch crystallization. *Chemical Engineering Science* (**2003**) **58(16)**: pp. 3729-3740
- [**Puel 2005**] **Puel F., Veessler S. & Mangin D.** Cristallisation - Aspects théoriques. *J 2710 Techniques de l'ingénieur* (**2005**)
- [**Raikar 2009**] **Raikar N.B., Bhatia S.R., Malone M.F. & Henson M.A.** Experimental studies and population balance equation models for breakage prediction of emulsion drop size distributions. *Chemical Engineering Science* (**2009**) **64**: pp. 2433-2447
- [**Ramkrishna 2000**] **Ramkrishna D.** Population balances: theory & applications to particulate systems in engineering. Ramkrishna D (Ed.). Academic Press, San Diego, **2000**
- [**Rawlings 1993**] **Rawlings J.B., Miller S.M. & Witkowski W.R.** Model identification and control of solution crystallization processes: a review. *Industrial & Engineering Chemistry Research* (**1993**) **32(7)**: pp. 1275-1296
- [**Ray 1976**] **Ray S.W.** Minicomputer Control of a Latex Reactor. M.Eng. thesis, M.Eng. thesis, McMaster University, Hamilton, Ontario, Canada. **1976**
- [**Reddy 1980**] **Reddy S.R. & Fogler H.S.** Emulsion stability of acoustically formed emulsions. *Journal of Physical Chemistry* (**1980**) **84**: pp. 1570-1575
- [**Revalor 2010**] **Revalor E., Hammadi Z., Astier J-P, Grossier R., Garcia E., Hoff C., Furuta K., Okustu T., Morin R. & Veessler S.** Usual and unusual crystallization from solution. *Journal of Crystal Growth* (**2010**) **312**: pp. 939-946
- [**Ritter 2000**] **Ritter J. & Kraume M.** On-line Measurement Technique for Drop Size Distributions in Liquid/Liquid Systems at High Dispersed Phase Fractions. *Chemical Engineering & Technology* (**2000**) **23 (7)**: pp. 579-581

- [Roustan 1997 & 1999] **Roustan M., Pharamond J.C. & Line A.** Agitation. Mélange: concepts théoriques de base; caractérisation des mobiles d'agitation. *Techniques de l'ingénieur [J 3800] & [J 3803] (1997 & 1999)*
- [Roustan 2005] **Roustan M.** Agitation. Mélange: Caractéristiques des mobiles d'agitation. *Techniques de l'ingénieur [J 3802] (2005)*: pp. 1-12
- [Ré 1999] **Ré M.I. & Biscans B.** Preparation of microspheres of ketoprofen with acrylic polymers by a quasi-emulsion solvent diffusion method. *Powder Technology (1999) 101*: pp. 120-133
- [Ruf 2000] **Ruf A., Worlitschek J. & Mazzotti M.** Modelling and experimental analysis of PSD measurements through FBRM. *Particle & Particle Systems Characterization (2000) 17*: pp. 167-179
- [Sakamoto 2004] **Sakamoto M., Ohba A., Kuriyama J., Maruo K., Ueno S. & Sato K.** Influence of fatty acid moiety and esterification of polyglycerol fatty acid esters on the crystallization of palm mid fraction in oil-in-water emulsion. *Colloids Surfaces B: Biointerfaces (2004) 37*: pp. 27-33
- [Salari 1998] **Salari A. & Young R.E.** Application of attenuated total reflectance FTIR spectroscopy to the analysis of mixtures of pharmaceutical polymorphs. *International Journal of Pharmaceutics (1998) 163*: pp. 157-156
- [Sathyagal 1996] **Sathyagal A.N., Ramkrishna D. & Narsimhan G.** Droplet breakage in stirred dispersions: breakage functions from experimental drop size distributions. *Chemical Engineering Science (1996) 51*: pp. 1377-1391
- [Schelero 2009] **Schelero N., Lichtenfeld H., Zastrow H., Möhwald H., Dubois M. & Zemb T.** Single particle light scattering method for studying aging properties of Pickering emulsions stabilized by catanionic crystals. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects (2009) 337*: pp. 146-153
- [Schmidts 2010] **Schmidts T., Dobler D., Guldán A.C., Paulus N. & Runkel F.** Multiple W/O/W emulsions- Using the required HLB for emulsifier evaluation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects (2010) 372(1-3)*: pp. 48-54
- [Shinnar 1961] **Shinnar R.** On the behaviour of liquid dispersions in mixing vessels. *Journal of fluid mechanics (1961) 10(2)*: pp.259-275
- [Shinoda 1978] **Shinoda K.Z. & Sagitani H.** Emulsifier selection in water/oil type emulsions by the hydrophile- lipophile balance- temperature system. *Journal of Colloid and Interface Science (1978) 64(1)*: pp. 68-71
- [Sicre 2008] **Sicre N., Teychené S. & Biscans B.** Faisabilité du procédé de cristallisation en quasi émulsion sans additif. *Cristal 5 Lyon, Récents Progrès en Génie des Procédés (2008) N97*: pp. 99-105

- [Simmons 1999] **Simmons M.J.H., Langston P.A. & Burbidge A.S.** Particle and droplet size analysis from chord length distributions. *Powder Technology* (1999) **102**: pp. 75-83
- [Skoda 1963] **Skoda W. & Van den Tempel M.** Crystallization of emulsified triglycerides. *Journal of Colloid Science* (1963) **18**: pp. 568-584
- [Skrdla 2001] **Skrdla P.J., Antonucci V., Crocker L.S., Wenslow R.M., Wright L. & Zhou, G.** A Simple Quantitative FT-IR Approach for the Study of a Polymorphic Transformation Under Crystallization Slurry Conditions. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* (2001) **25(1-2)**: pp. 731-739
- [Spicer 2005] **Spicer T.S. & Hartel R.W.** Crystal comets: dewetting during emulsion droplet crystallization. *Australian Journal of Chemistry* (2005) **58**: pp. 655-659
- [Sprow 1967] **Sprow F.B.** Distribution of drop sizes produced in turbulent liquid-liquid dispersion. *Chemical Engineering Science* (1967) **22(3)**: pp. 435-442
- [Subero-Couroye 2006] **Subero-Couroye C., Mangin D., Rivoire A., Blandin A.F. & Klein J.P.** Agglomeration in suspension of salicylic acid fine particles: analysis of the wetting period and effect of the binder injection mode on the final agglomerate size. *Powder Technology* (2006) **161(2)**: pp. 98-109
- [Sugiura 2000] **Sugiura S., Nakajima M., Tong J., Nabetani H. & Seki M.** Preparation of monodispersed solid lipid microspheres using a microchannel emulsification technique. *Journal of Colloid and Interface Science* (2000) **227**: pp. 95-103
- [Tadros 1994] **Tadros T.F.** Fundamental principles of emulsion rheology and their applications. *Colloids and Surfaces A* (1994) **91**: pp. 39-55
- [Tadayyon 1998] **Tadayyon A. & Rohani S.** Determination of particle size distribution by Par-Tec[®] 100: modeling and experimental results. *Particle & Particle Systems Characterization* (1998) **15**: pp. 127-135
- [Tähti 1999] **Tähti T., Louhi-Kultanen M. & Palosaari S.** 14th International Symp. Industrial Crystallization, IChemE Publisher (1999), Cambridge, UK, pp. 12-16
- [Tcholakova 2007] **Tcholakova S., Vankova N., Denkov N. & Danner T.** Emulsification in turbulent flow -3. Daughter drop-size distribution. *Journal of Colloid and Interface Science* (2007) **310(2)**: pp. 570-589
- [Ten Wolde 1997] **Ten Wolde P.R. & Frenkel D.** Enhancement of protein crystal nucleation by critical density fluctuations. *Science* (1997) **277**: pp. 1975-1978

- [Teychene 2010] **Teychene S. & Biscans B.** Outils microfluidiques pour l'étude de la cristallisation de principes actifs pharmaceutiques en milieu confiné *Récents Progrès en Génie des Procédés* (2010) 99 : pp. 89-94
- [Tsouris 1994] **Tsouris C. & Tavlarides L.L.** Breakage and coalescence models for drop in turbulent dispersions. *AIChE Journal* (1994) 40 (3): pp. 395-406
- [Turnbull 1950a] **Turnbull D. & Cech R.E.** Microscopic observation of the solidification of small metal droplets. *Journal of Applied Physics* (1950) 21: pp. 804-810
- [Turnbull 1950b] **Turnbull D.** Formation of crystal nuclei in liquid metals. *Journal of Applied Physics* (1950) 21: pp. 1022-1028
- [Turnbull 1961] **Turnbull D & Cormia R.L.** Kinetics of crystal nucleation in some normal alkane liquids. *The Journal of chemical Physics* (1961) 34(3): pp. 820-831
- [Vaccari 2002] **Vaccari G., Tamburini S.T., Tosi S., Sgualdino G. & Bernardi T.** In-line control and automatic management of industrial crystallizations using NIR technique. *Chemical Engineering(AIDC)* (2002) 1: pp. 1143-1148
- [Van_der_Heijden 1994] **Van der Heijden A.E.D.M., van der Eerden J.P. & van Rosmalenc G.M.** The secondary nucleation rate: a physical model. *Chemical Engineering Science* (1994) 49(18): pp. 3103-3113
- [Van Oss 1993] **Van Oss C.J.** Acid-base interfacial interactions in aqueous media. *Colloids Surfaces A* (1993) 78 (1): pp. 1-49
- [Vankova 2007a] **Vankova N., Tcholakova S., Denkov N., Ivanov I., Vulchev V. & Danner T.** Emulsification in turbulent flow-1. Mean and maximum drop diameters in inertial and viscous regimes. *Journal of Colloid and Interface Science* (2007) 312(2): pp. 363-380
- [Vankova 2007b] **Vankova N., Tcholakova S., Denkov N. & Vulchev V.** Emulsification in turbulent flow -2. Breakage rate constants. *Journal of Colloid and Interface Science* (2007) 313(2): pp. 612-629
- [Veesler 2003] **Veesler S., Lafferrere L., Garcia E. & Hoff C.** Phase transitions in supersaturated drug solutions. *Organic Process Research & Development* (2003) 7: pp. 983-989
- [Veesler 2005] **Veesler S., Puel F. & Fevotte G.** Polymorphism in processes of crystallization in solution. *STP Pharma Pratiques* (2005) 1(15) : pp. 53-84
- [Veesler 2006] **Veesler S., Revalor E., Bottini O. & Hoff C.** Crystallization in the presence of a liquid-liquid phase separation. *Organic Process Research*

& Development (2006) 10: pp. 841-845

- [Vekilov 2010] **Vekilov P.G.** Nucleation. *Crystal growth and Design Perspective* (2010) 10: pp. 5007-5019
- [Vekilov 2011] **Vekilov P.G.** Nucleation of Crystals in solution. *Conference plénière International Symposium of Industrial Crystallization ISIC18*, Zurich, 14-16 septembre 2011
- [Verdurand 2005] **Verdurand E., Bebon C., Colson D., Klein J.P., Blandin A.F. & Bossoutrot J.M.** Secondary nucleation and growth of organic crystals in industrial crystallization. *Journal of Crystal Growth* (2005) 275: p. e1363-e1367
- [Vignolles 2009] **Vignolles M.L., Lopez C., Ehrhardt J.J., Lambert J., Méjean S., Jeantet R. & Schuck P.** Methods' combination to investigate the suprastructure, composition and properties of fat in fat-filled dairy powders. *Journal of Food Engineering* (2009) 94: pp. 154-162
- [Walton 1969] **Walton A.G.** «chapter 5: Nucleation in Liquids and solutions» in "Nucleation" Ed A.C. Zettlemoyer, Marcel Dekker (1969): pp. 225-307
- [Worlitschek 2003] **Worlitschek J.** Monitoring, modeling and optimization of batch cooling crystallization. Thèse ETH Zurich, 2003
- [Wright 2000] **Wright A.J., Narine S.S. & Marangoni A.G.** Comparison of experimental techniques used in lipid crystallization studies. *Journal of the American Oil Chemists' Society* (2000) 77: pp. 1239-1242
- [Wynn 2003] **Wynn E.J.W.** Relationship between particle-size and chord-length distributions in focused beam reflectance measurement: stability of direct inversion and weighting. *Powder Technology* (2003) 133 (1-3): pp. 125-133
- [Yu 2004] **Yu L.X., Lionberger R.A., Raw A.S., D'Costa R., Wu H. & Hussain A.S** Applications of process analytical technology to crystallization processes. *Advanced Drug Delivery Reviews* (2004) 56: pp. 349-369
- [Zettlemoyer 1969] **Zettlemoyer A.C.** Nucleation. (ouvrage collectif) (Ed.). M. Dekker Inc., New York, 1969
- [Zhang 2008] **Zhang S., Yun J., Shen S., Chen Z., Yao K., Chen J. & Chen B.** Formation of solid lipid nanoparticles in a microchannel system with a cross-shaped junction. *Chemical Engineering Science* (2008) 63: pp. 5600-5605
- [Zhou 1998a] **Zhou G. & Kresta S.M.** Correlation of mean drop size and minimum drop size with the turbulence energy dissipation and the flow in an agitated tank. *Chemical Engineering Science* (1998a) 53: pp. 2063-2079

- [Zhou 1998b] **Zhou G. & Kresta S.M.** Evolution of drop size distribution in liquid-liquid dispersions for Various impellers. *Chemical Engineering Science* (1998b) **53 (11)**: pp. 2099-2113
- [Zollars 1980] **Zollars R.L.** Turbidimetric method for on-line determination of latex particle number and particle size distribution. *Journal of Colloid and Interface Science* (1980) **74 (1)**: pp. 163-172
- [Zollars 1981] **Zollars R.L.** Turbidimetric method for determination of latex particle size distribution. *Journal of Dispersion Science and Technology* (1981) **2, Issue 2 & 3**: pp. 331-344

Liste des figures

Figure 1.1- a) Mouvement radial ; b) Mouvement axial

Figure 1.2- Diagramme Concentration-Température

Figure 1.3- Variation de l'enthalpie libre d'activation de nucléation homogène en fonction du rayon du germe

Figure 1.4- germes a) tridimensionnel et b) bidimensionnel

Figure 1.5- Evolution du facteur de réduction d'énergie en fonction de l'angle de contact

Figure 1.6- Création de germes secondaire par attrition [Van der Heijden1994]

Figure 1.7- Limites de zone métastable des mécanismes de nucléation [Puel 2005]

Figure 1.8- Etapes présidant à la croissance des cristaux [Mullin2001]

Figure 1.9- Représentation schématique des faces d'un cristal : (S) en escalier, (K) en crans, (F) planes, (Fa) planes en croissance par germination bidimensionnelle, (Fb) planes en croissance par dilocation vis [Puel 2005]

Figure 1.10- Différents modèles de croissance par germination bidimensionnelle

a) mononucléaire, b) polynucléaire, c) « Birth & Spread »

Figure 1.11- Dislocation vis généré par cisaillement le long de la ligne de dislocation L

Figure 1.12- Représentation schématique d'une spirale de croissance polygonale

Figure 1.13- Courbes vitesse de croissance - sursaturation pour différents mécanismes de croissance [Puel 2005]

a) germination bidimensionnelle, b) BCF à faible sursaturation, c) BCF à forte sursaturation

Représentation schématique d'une spirale de croissance polygonale

Figure 1.14- Profil de concentration autour d'un cristal dans le modèle du film [Puel 2005]

Figure 1.15- Mécanisme d'agglomération de deux particules :

(1+2) = collision + association, (3) = consolidation

Figure 1.16- Diffusion de la lumière

Figure 1.17- Schéma de principe de la sonde FBRM

Figure 2.1- a) Aspect de l'EGDS acheté ; b) Formule chimique développée de l'EGDS

Figure 2.2- Analyse thermique de l'EGDS fourni par Wako

Figure 2.3- Analyse DRX de l'EGDS fourni par Wako

Figure 2.4- a) Aspect du Brij 35P acheté ; b) Formule chimique développée du TA

Figure 2.5- Représentation de Fisher des deux isomères de galactose

Figure 2.6- a) platine à effet Peltier ; b) cellule d'observation (volume interne de 4mL)

Figure 2.7- a) Microscope Leica DMI3000b[®] avec système de suivi Anacristma[®];

b) Microscope équipé de la platine thermostatée par effet Peltier avec la cellule d'observation

Figure 2.8- Schéma du réacteur d'émulsification et de cristallisation équipé d'un capteur vidéo *in situ* et d'une turbine Rushton

Figure 2.9- Schéma de la sonde vidéo *in situ* immergée dans une émulsion

Figure 2.10- Sélection des gouttes par le traitement d'analyse automatique de l'image: (a) image brute ; (b) les valeurs du tableau d'accumulation ; (c) image traitée avec les gouttes sélectionnées

Figure 2.11- Différents cas de détection des gouttes (a) aucune erreur (b) les erreurs provenant d'une détection erronée et avec plusieurs gouttes concentriques (c) la détection d'une bulle présente dans le milieu

Figure 2.12- La mesure du diamètre des microsphères (a) image de microsphères sous observation (taille de l'image : 1300 μm par 960 μm); (b) microsphères détectées ; (c) histogramme de fréquence en nombre du diamètre des microsphères mesurées.

Figure 2.13- La reproductibilité de la mesure de la DTG pour les essais AK22 et AK23 agités avec une hélice à pales minces et réalisés avec les mêmes conditions opératoires (a) 20 minutes; (b) 40 minutes; (c) 80 minutes; (d) 180 minutes

Figure 2.14- (a) Goutte 630 μm objectif X5; (b) Goutte 42 μm objectif X50

Figure 2.15- a, b) : Conditions thermiques appliquées à la goutte en cristallisation en milieu stagnant

Figure 2.16- Observation de la cristallisation avec la sonde EZ Probe D25 L1200 : particules à 38°C

Figure 2.17- Zones de visualisation des deux sondes vidéo (a) EZ Probe D25 L1200 (b) EZ Probe D25 L200

Figure 2.18- Images capturées pendant le profil de refroidissement avec un espace de visualisation optique de 220x176 μm^2 . a) T = 53,5°C (gouttes seulement); b) T = 50,8°C (gouttes et particules); c) T = 39,2°C (particules principalement)

Figure 2.19- Images capturées à 70°C après 2h d'émulsification à une puissance spécifique de 0,2 W.Kg⁻¹ pour les gouttes d'EGDS à une concentration massique de 0,2% (a et b) ; 0,5% (c et d) et 1% (e et f)

Figure 2.20- Exemples de mesure du diamètre sur les gouttes (flèche pleine) et les particules (flèche en pointillés)

Figure 3.1- Evolution de la densité de distribution en nombre (a) et en volume(b) normée en fonction du temps : cas de l'hélice Mixel TT-0,35W/Kg ; TA/EGDS=0,5 (AK24)

Figure 3.2- Evolution de la densité de distribution en nombre (a) et en volume (b) normée en fonction du temps : cas de la turbine Rushton -0,75W/Kg ; TA/EGDS=0,5 (AK36)

Figure 3.3- Evolution temporelle de la taille moyenne (a) et du coefficient de variation CV (b) d'une distribution en nombre de gouttes – cas de l'hélice Mixel TT

Figure 3.4- Densité de distribution en nombre pour un ratio TA/EGDS = 0,1 : effet de la puissance spécifique d'agitation pour des durées croissantes d'émulsification (a)10min, (b) 40 min, (c)100 min, (d)150 min

Figure 3.5- Densité de distribution en nombre pour une puissance spécifique 0,2W.kg⁻¹ : effet du ratio TA/EGDS pour des durées croissantes d'émulsification (a) 10, (b) 40 et (c) 100 min

Figure 3.6- Evolution temporelle de la taille moyenne (a) et du coefficient de variation CV (b) d'une distribution en nombre de gouttes – cas de la turbine Rushton

Figure 3.7- Densité de distribution en nombre pour un ratio TA/EGDS = 0,1 : effet de la puissance spécifique d'agitation pour des durées croissantes d'émulsification : (a)10min, (b) 40 min, (c)80 min et (d) 120 min.

Figure 3.8- Densité de distribution en nombre pour une puissance spécifique $0,5W.kg^{-1}$: effet du ratio TA/EGDS pour des durées croissantes d'émulsification (a) 40, (b) 80 et (c) 180 min

Figure 3.9- Le diamètre moyen de Sauter $d_{3,2}$ à l'équilibre pour l'hélice à pales minces (symboles vides) et la turbine Rushton (symboles pleins) et pour les différents ratios TA/EGDS (◆ :0,1; ■ :0,5; ▲:1)

Figure 3.10- Distribution de taille des gouttes à l'équilibre pour les essais AK24 et AK36 : comparaison des distributions expérimentales et des distributions Gaussiennes prédites

Figure 4.1 : Evolution de la cristallisation d'EGDS dans une goutte de $630 \mu m$ de diamètre maintenue à température de $56^{\circ}C$ (surfusion de $4,7^{\circ}C$)

Figure 4.2- Evolution de la cristallisation de l'EGDS dans une goutte immobile (diamètre de $430 \mu m$; espace de travail optique de $1300 \times 975 \mu m^2$), à $T = 53^{\circ}C$ (niveau de surfusion de $7,7^{\circ}C$)

Figure 4.3- Evolution de la cristallisation de l'EGDS dans une goutte immobile (diamètre de $38 \mu m$; espace de travail optique de $125 \times 95 \mu m^2$), à $T = 53^{\circ}C$ (niveau de surfusion de $7,7^{\circ}C$)

Figure 4.4 - Evolution de la cristallisation d'une goutte d'EGDS dans le réacteur au repos (diamètre de $42 \mu m$ à $T = 50^{\circ}C$) à $t=0$ sec (a) ; $t=0,02$ sec (b) ; $t=0,06$ sec (c) et $t=0,08$ sec (d)

Figure 4.5 – Observation des zones solidifiées dans les gouttes d'EGDS dans le réacteur sous agitation à $T=59,5^{\circ}C$ (a) et après 3 heures à $59^{\circ}C$ (b)

Figure 4.6- Evolution au cours du refroidissement de la fonction de la densité de la population des gouttes - essai AK70

Figure 4.7- Evolution au cours du refroidissement de la fonction de la densité de la population des particules- essai AK70

Figure 4.8- Evolution des tailles moyennes (symbole) et des écarts-types (traits tiretés) de la distribution des gouttes et des particules mesurées au cours du refroidissement (essai AK70)

Figure 4.9- Evolution des diamètres d_{100} , d_{90} , d moyen, d_{10} et d_{min} des gouttes (a) et des particules (b) au cours du refroidissement (essai AK70)

Figure 4.10- Comparaison entre la distribution de la taille des gouttes avant le début de la cristallisation à $T = 55^{\circ}C$ et la distribution finale de la taille des particules à $T = 30^{\circ}C$ pour l'essai AK70

Figure 4.11- Evolution de la fraction solidifiée en nombre et en volume en fonction de la température - essai AK70

Figure 4.12- Images MEB des particules finales (essai AK70)

Figure 4.13- Analyse thermique des particules finales obtenues après séchage (essai AK70)

Figure 4.14- Suspension des particules d'EGDS à 58°C (essai AK74)

Figure 4.15- Evolution au cours du temps de la fonction de la densité de la population des gouttes durant l'émulsification - essai AK69

Figure 4.16- Comparaison des fonctions de la densité de population des gouttes à 55°C pour les essais AK69 et AK70

Figure 4.17- Evolution au cours du refroidissement de la fonction de la densité de la population des gouttes - essai AK69

Figure 4.18- Evolution au cours du refroidissement de la fonction de la densité de la population des particules - essai AK69

Figure 4.19- Comparaison de l'évolution au cours du refroidissement de la fonction de la densité de la population des gouttes et des particules pour les essais AK69 et AK70 : (a) T=52,5°C ; (b) T=50°C ; (c) T=45°C et (d) T=40°C

Figure 4.20- Evolution de la fraction solidifiée en nombre et en volume en fonction de la température – Comparaison des essais AK69 et AK70

Figure 4.21- Images MEB des particules finales (essai AK69)

Figure 4.22- Evolution des tailles moyennes (symbole) et des écarts-types de la distribution des gouttes et des particules mesurées au cours du refroidissement (essai AK76)

Figure 4.23- Comparaison de l'évolution au cours du refroidissement de la fonction de la densité de la population des gouttes et des particules pour les essais AK76 et AK69 : (a) T=55°C ; (b) T=52,5°C ; (c) T=50°C et (d) T=40°C

Figure 4.24- Comparaison de l'évolution de la fraction solidifiée en nombre et en volume en fonction de la température entre les essais AK76 et AK69

Figure 4.25- Distributions initiales de gouttes expérimentale et ajustées par avec la formule (75) (essai AK78)

Figure 4.26- Comparaison des données expérimentales et des calculs théoriques de la fraction de gouttes cristallisées

Figure 4.27- Evolution de la fonction N_p/N_0 en fonction du temps pour chaque taille de particules (Essai AK78-SBT2)

Figure 4.28- Evolution de la fonction $\ln [N_g(dg,t)/N(dg,0)]$ en fonction du temps pour chaque taille de gouttes (Essai AK78-SBT2)

Figure 4.29- Comparaison des évolutions de la fréquence volumique de nucléation $J_{1,V}$ pour différents niveaux de surfusion relative

Figure 4.30- Comparaison des évolutions de la fréquence surfacique de nucléation $J_{1,S}$ différents niveaux de surfusion relative

Figure 4.31- Evolution de la fréquence volumique de nucléation primaire selon $1/(T.\Delta T^2)$

Figure 4.32- Evolution de la fréquence surfacique de nucléation primaire selon $1/(T.\Delta T^2)$

Liste des tableaux

- Tableau 1.1- Caractérisation de la coalescence des systèmes liquide-liquide non miscibles
- Tableau 1.2- Principaux types de mobiles à écoulement radial et axial utilisés en industrie
- Tableau 1.3 : Expression analytique de l'évolution temporelle de la fraction cristallisée de phase dispersée présentant une granulométrie polydisperse (d'après Kashchiev et al. 1998)
- Tableau 2.1- Schéma et dimensions de l'hélice Mixel TT
- Tableau 2.2- Schéma et dimensions de la turbine Rushton
- Tableau 2.3- Conditions opératoires des essais d'émulsification
- Tableau 2.4- Paramètres de réglage du logiciel de traitement d'images
- Tableau 2.5- Conditions opératoires des essais de cristallisation
- Tableau 3.1- Récapitulatif des essais réalisés avec l'hélice Mixel TT[®]
- Tableau 3.2- Récapitulatif des essais réalisés avec la turbine Rushton
- Tableau 3.3- Caractéristiques des distributions en nombre et en volume des tailles des gouttes calculées à partir des mesures- essais avec l'hélice Mixel TT[®]
- Tableau 3.4- Caractéristiques des distributions en nombre et en volume des tailles des gouttes calculées à partir des mesures- essais avec la turbine Rushton
- Tableau 3.5- Les valeurs calculées du nombre de Reynolds Re ; le temps moyen de circulation t_{circ} ; le nombre de Weber We ; d_{max} des gouttes et les taille minimales des tourbillons l_{micro} dans les différentes conditions expérimentales hydrodynamiques
- Tableau 3.6- Les valeurs des exposants de l'équation (8) pour différents types d'agitateur et différents ratios TA/EGDS
- Tableau 4.1- Evolution des caractéristiques de la distribution en taille des populations des gouttes et des particules et de la FS (exprimée en nombre et en volume), en fonction de la température, calculée à partir des mesures effectuées sur les essais AK68 et AK70
- Tableau 4.2- Evolution des caractéristiques de la distribution en taille des populations des gouttes durant l'émulsification à 70°C en fonction du temps (essai AK69)
- Tableau 4.3- Récapitulatif des conditions des essais isothermes de cristallisation
- Tableau 4.4- Evolution de la fréquence de nucléation primaire selon le diamètre de gouttes pour les modèles volumique et surfacique

Annexe A : Transformée circulaire de Hough

D'après les travaux de P. Buffin [Buffin 2009]

A-1- Transformée linéaire de Hough

L'objectif est de déterminer un grand nombre de droites passant par le point bleu (cf. figure A.1). Pour cela on va calculer ρ : la distance entre l'origine du repère et la droite passant par le point, en fonction de l'angle θ avec une certaine valeur de pas. Plus la valeur de pas est petite, plus le résultat sera précis sera.

La relation entre ρ et θ est donnée par :

$$\rho = x \cdot \cos(\theta) + y \cdot \sin(\theta) \quad (\text{A1})$$

avec x et y coordonnées du point choisi.

On désire connaître la droite passant par trois points :

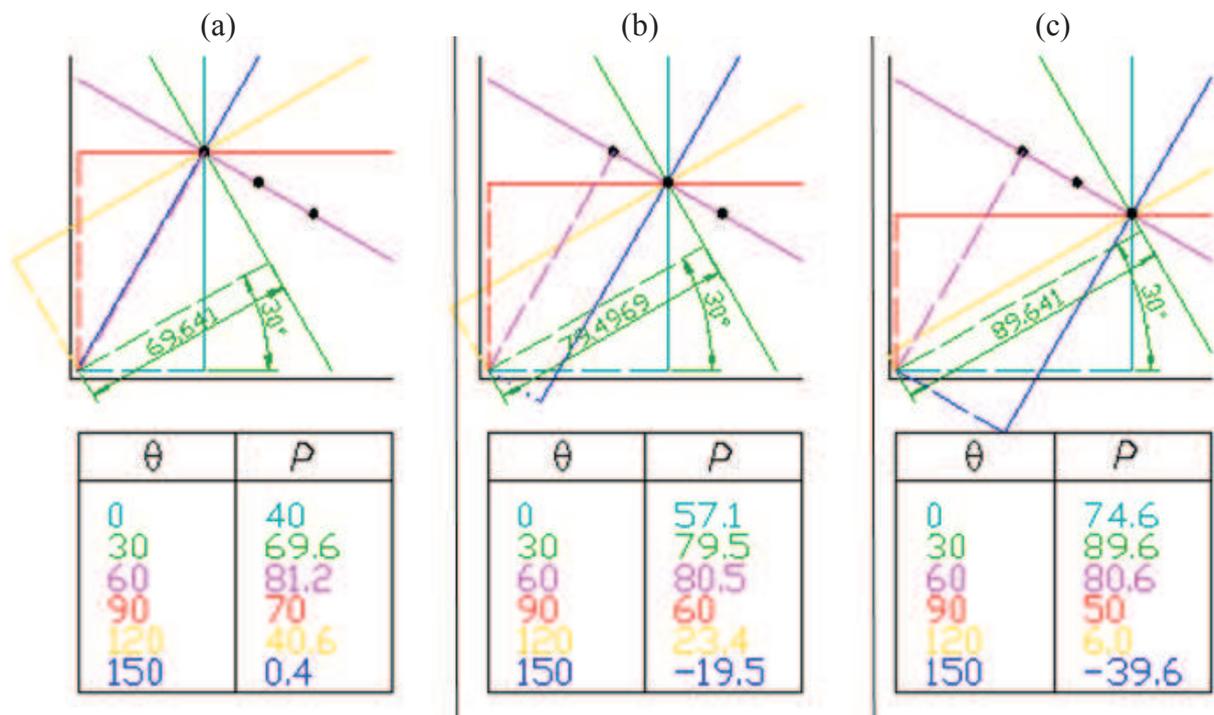


Figure A.1- Transformée linéaire de Hough : droites passant par un point (a) = premier point, (b) second point, (c) troisième point

Le cas (a) traite le premier point dont quelques valeurs de ρ en fonction de θ sont données dans un tableau. On fait de même pour le second et le troisième points. On note que pour une valeur de $\theta=60^\circ$ la valeur de ρ est sensiblement identique.

Après avoir déterminé les paramètres ρ et θ , on les représente dans le plan de Hough (ρ en fonction θ) comme le montre la figure A.2 :

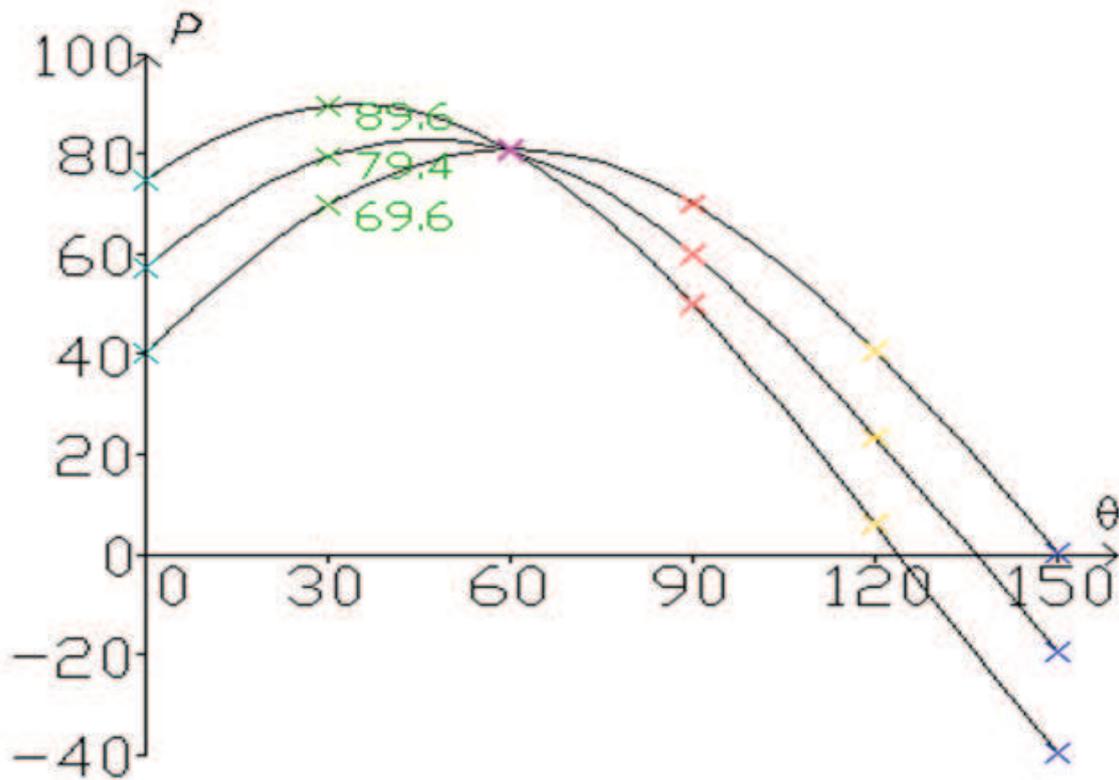


Figure A.2- Représentation du plan de Hough

Les coordonnées (ρ, θ) du point où les courbes se coupent constituent un point d'accumulation. Il s'agit des paramètres de l'équation de la droite commune aux trois points. Pour retrouver l'équation cartésienne on applique la formule :

$$y = -\frac{\cos(\theta)}{\sin(\theta)}x + \frac{\rho}{\sin(\theta)} \quad (A2)$$

A-2- Transformée circulaire de Hough

La méthode générale est la même que pour la transformée linéaire à ceci près que l'équation de droite est remplacée par une équation de cercle. Si on souhaite par exemple déterminer le cercle commun aux cinq points bleus donc le cercle rouge (cf. figure A.3) :

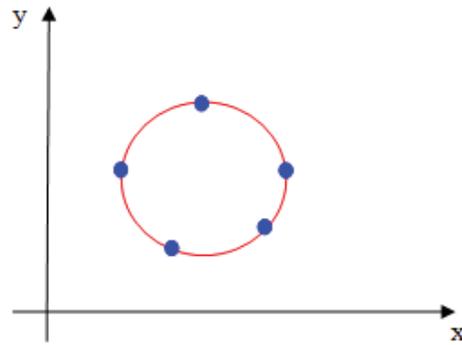


Figure A.3- Transformée circulaire de Hough (linéaire)

Pour cela on va déterminer tous les cercles dont les centres seront les points bleus avec intervalle de rayon donné. On résout l'équation de cercle de la sorte :

$$(x - a)^2 + (y - b)^2 = r^2 \quad (\text{A3})$$

avec x et y coordonnées du point choisi et r rayon que l'on fait varier selon un intervalle.

Et on obtient a et b qui sont les coordonnées de chaque point (ex : point rouge) constituant un cercle trouvé (cf. figure A.4)

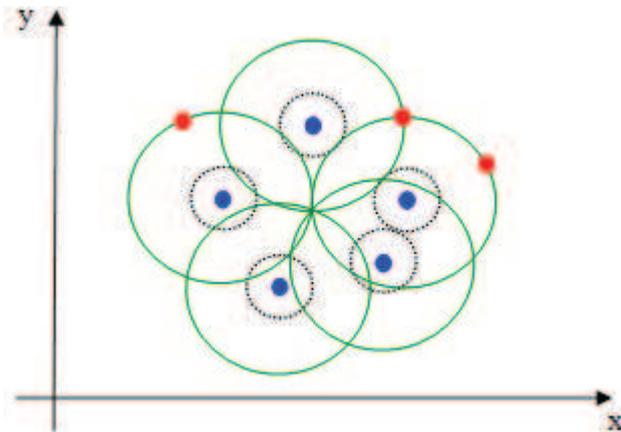


Figure A.4- Représentation du plan Hough (circulaire)

Après avoir déterminé les paramètres (a, b, r) de chaque point, on les représente dans l'espace de Hough. Le point d'intersection des cercles nous donne le centre (coordonnées a et b) du cercle commun aux points ainsi que son rayon (valeur r).

A-3- Outils de traitement d'images

Le traitement d'images se fait au moyen d'un logiciel basé sur la transformée circulaire de Hough écrit en langage Matlab et conçu par Peng [Peng, 2007]. U

Pour évaluer l'efficacité du logiciel, on génère des images de disques dont les caractéristiques (coordonnées du centre x et y et la valeur du rayon r) de chacun sont connues. On peut ensuite comparer les valeurs (a, b, r) estimées pour chaque cercle aux valeurs initiales afin de déterminer la fiabilité du programme.

Le programme de génération de disque est basé sur l'algorithme de Bresenham. Ce dernier permet de positionner les points de chaque disque au sens des moindres carrés c'est-à-dire au mieux pour dessiner un disque parfait. La position des cercles est totalement aléatoire et se dessine totalement. Aucun cercle ne touche les bords. Le rayon est aussi aléatoire mais est généré selon une loi de gaussienne.

Ce programme possède une fonction pour éviter que les disques ne se superposent, puis mémorise chaque pixel de chaque disque dans une matrice qui servira à construire une image. Enfin, la distribution des rayons est mémorisée dans un tableau Excel.

A-4- Compréhension du programme

Deux types d'images sont traitées : dans un premier temps des images de synthèse (disque généré par algorithme Bresenham) puis des images d'émulsion (images de gouttes en émulsion dans le réacteur et extraites des vidéos enregistrées).

A-4-1- Structure du programme

Le logiciel procède en 4 étapes

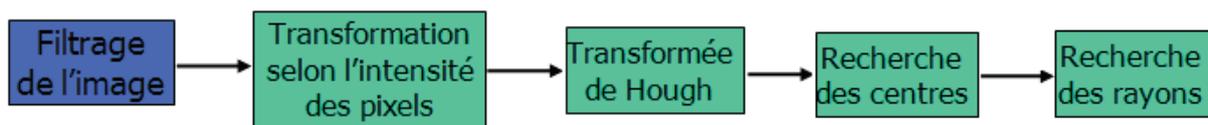


Figure A.5- Etapes du programme de transformée de Hough

A-4-2- Etude du programme

Pré-filtrage de l'image :

Tout d'abord l'image est pré-filtrée pour éliminer les points aberrants, c'est-à-dire un point qui a une grande différence d'intensité avec l'ensemble de ces voisins. Pour cela, on utilise une matrice 5 par 5 qui nous permet de pondérer un point et ces voisins afin de faire une moyenne de l'intensité des pixels. Ceci permet d'éliminer les trop grandes différences d'intensité qu'un pixel aurait avec tous ces voisins. La matrice de filtrage est :

$$\begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 2 & 2 & 2 & 1 \\ 1 & 2 & 4 & 2 & 1 \\ 1 & 2 & 2 & 2 & 1 \\ 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \end{bmatrix} \quad (A4)$$

Un exemple est expliqué dans la figure A.6 ci-dessous. D'après la courbe (a) le pixel noir a une grande différence d'intensité avec ses pixels voisins gris. Après le pré-filtrage ce pixel est ramené à la même intensité de couleur que les autres, ce qui efface ce pixel (courbe b).

Ceci nous permet d'effectuer un meilleur seuillage du gradient et évite de conserver des pixels isolés qui perturberaient les résultats de la Transformée de Hough.

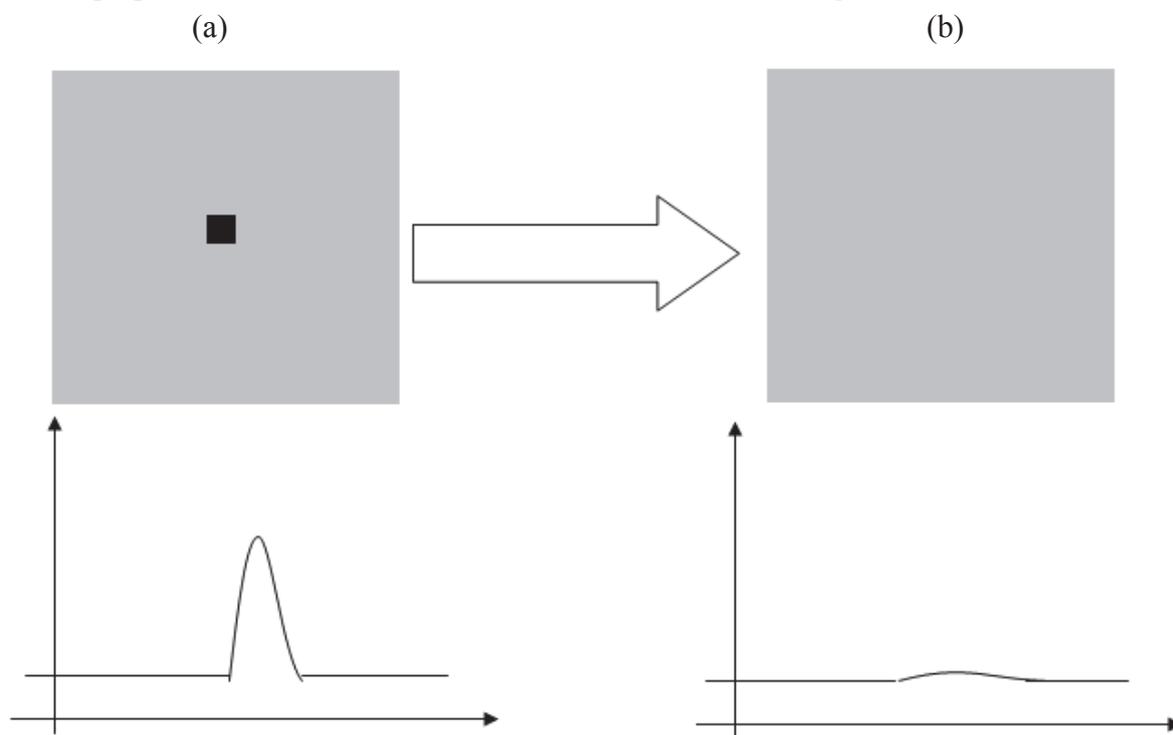


Figure A.6- Exemple de pré-filtrage de l'image

Champs du gradient d'intensité :

Le programme isole les zones à traiter par la Transformée de Hough. Pour cela il faut conserver les pixels à traiter de l'image. Les pixels à traiter sont ceux faisant partis de la périphérie du disque car il serait inutile d'effectuer la Transformée de Hough sur chaque pixel du disque. Pour réaliser cela, on fait appel à un outil mathématique : le gradient. Ceci consiste à calculer la différence d'intensité lumineuse entre un pixel et ses voisins. Les pixels ayant un gradient faible font partis de l'image de fond ou sont à l'intérieur d'un disque (cf. figure A.7).

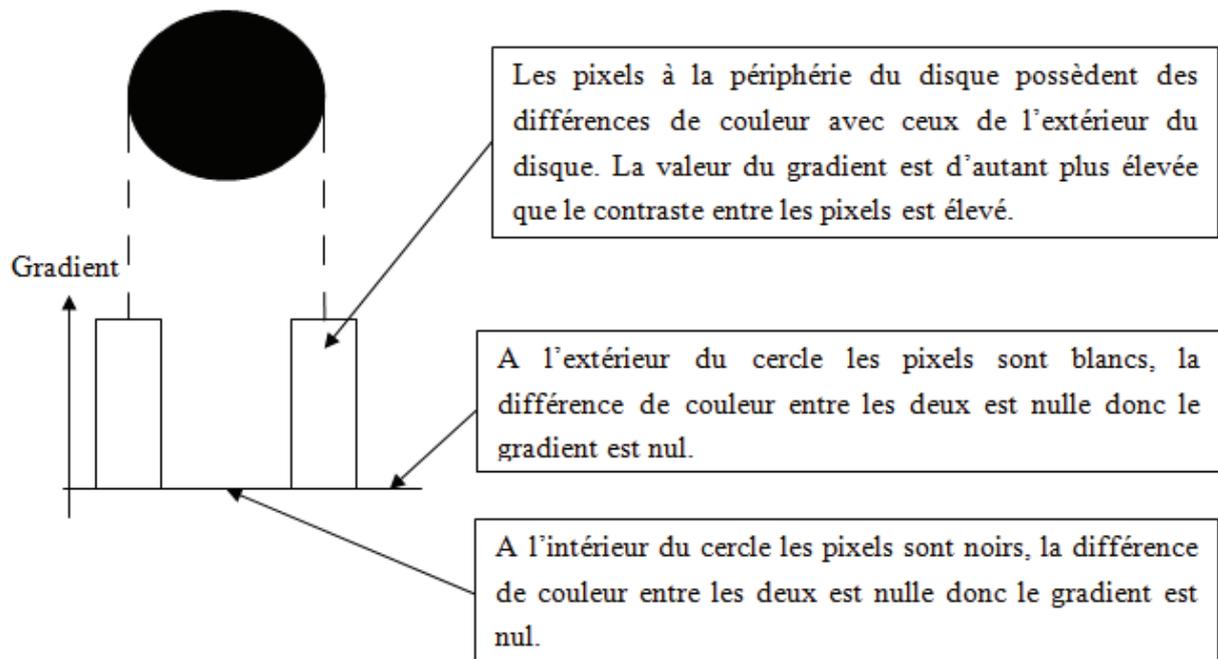


Figure A.7- Champs du gradient d'intensité

Voici un exemple qui illustre le fonctionnement de la fonction du gradient. La figure A.8 montre une image de synthèse en niveau de gris, la figure A9 l'image sur laquelle la fonction du gradient a été appliquée :

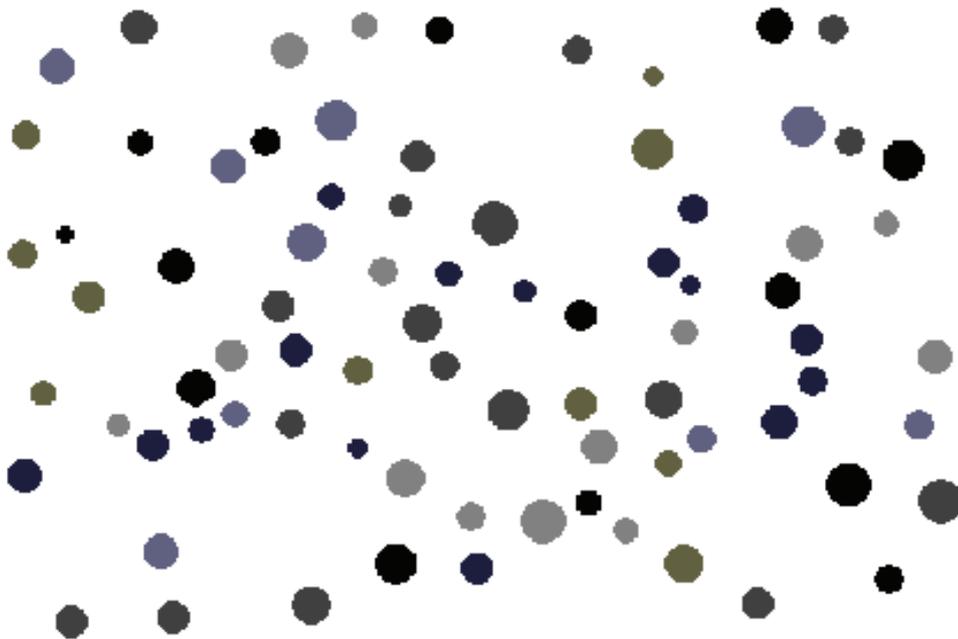


Figure A.8- Image de synthèse de cercle Bresenham

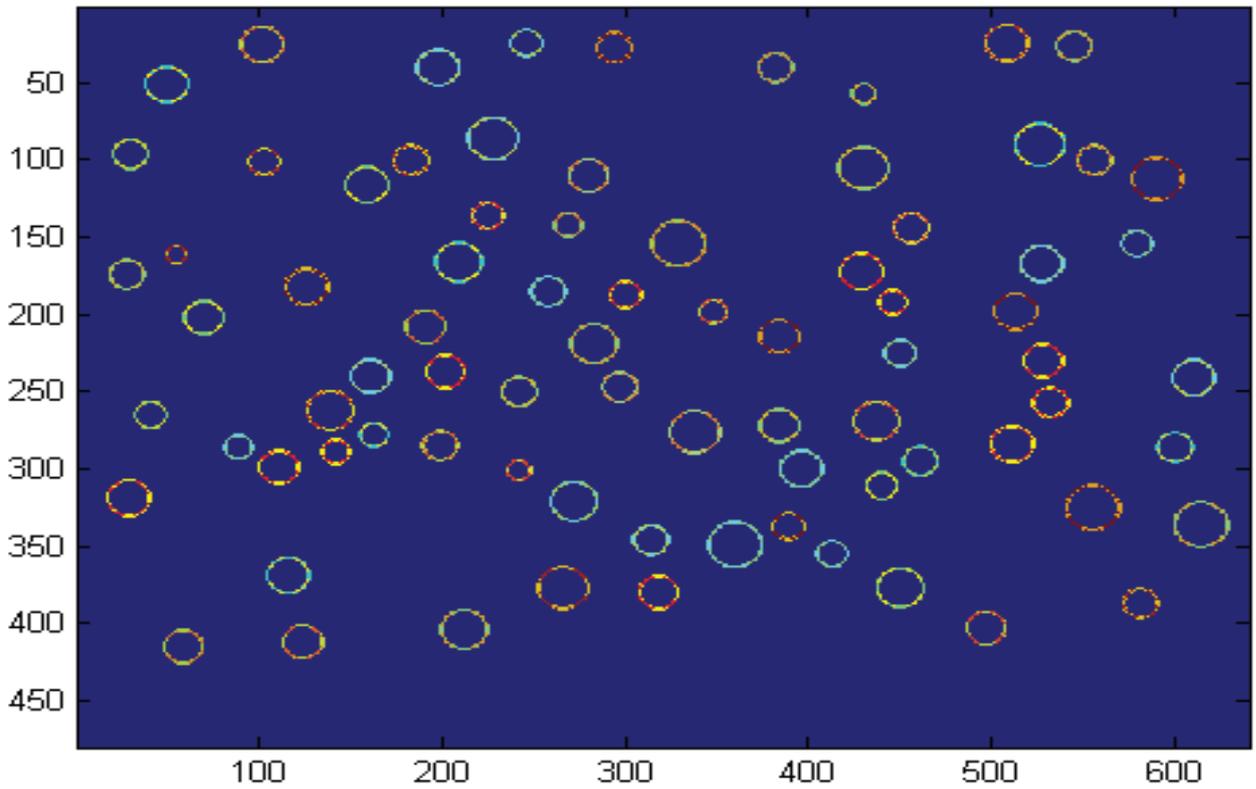


Figure A.9- Image de synthèse après application du gradient

La matrice du gradient (cf. figure A.10) représente la valeur du gradient pour chaque pixel. Les valeurs de x et y représentent la position du pixel dans l'image et celle de z la valeur du gradient.

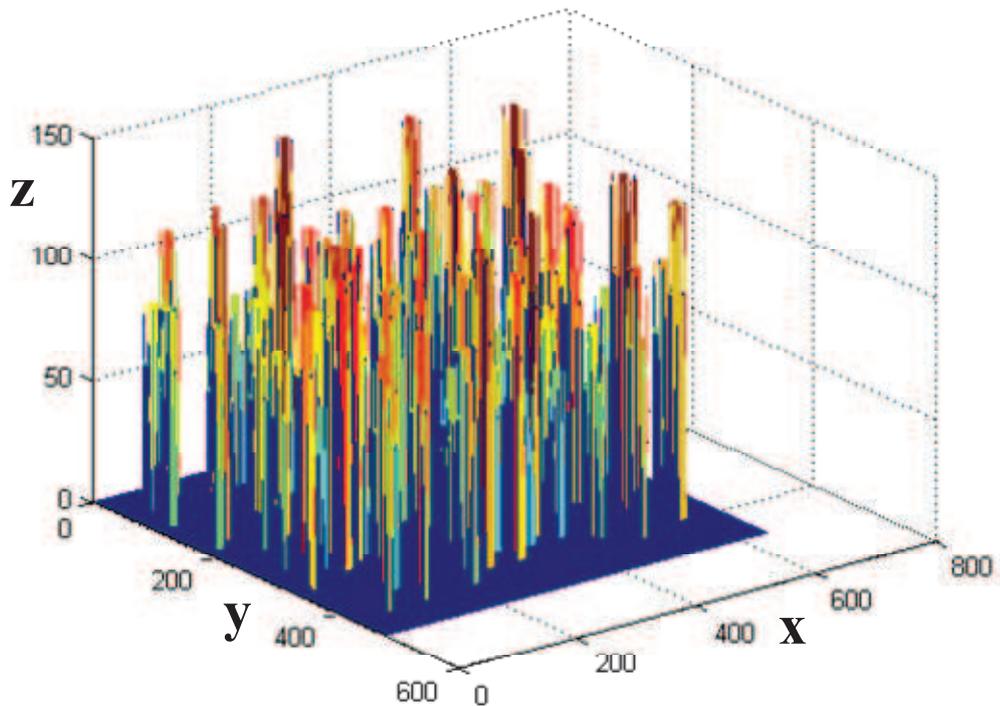


Figure A.10- Matrice du gradient d'intensité d'une image de synthèse

Après l'acquisition du gradient d'intensité, le programme effectue un seuillage en fonction du paramètre « Grdthres » (gradient treshold). Tous les pixels ayant un gradient supérieur à ce seuil seront conservés. Notons que le paramètre « Grdthres » est un paramètre d'entrée du programme. On a étudié son effet sur la sélection des disques.

Si Grdthres est égal à 1 (cf. Figure A.11a), on conserve tous les pixels faisant partis de la périphérie des disques. C'est pourquoi ils seront tous détectés. S'il est égal à 60 (cf. Figure A.11b), seuls les disques les plus foncés sont détectés. Car les disques clairs ont une plus faible différence d'intensité avec le fond blanc que les disques foncés. De ce fait, le gradient des disques clairs est plus faible et sont inférieurs à 60, donc ils ne sont plus pris en compte. Enfin s'il est égal à 100 (cf. Figure A.11 c), pratiquement plus aucun pixel n'est pris en compte. Seuls les pixels à la périphérie des disques les plus foncés demeurent dans l'image.

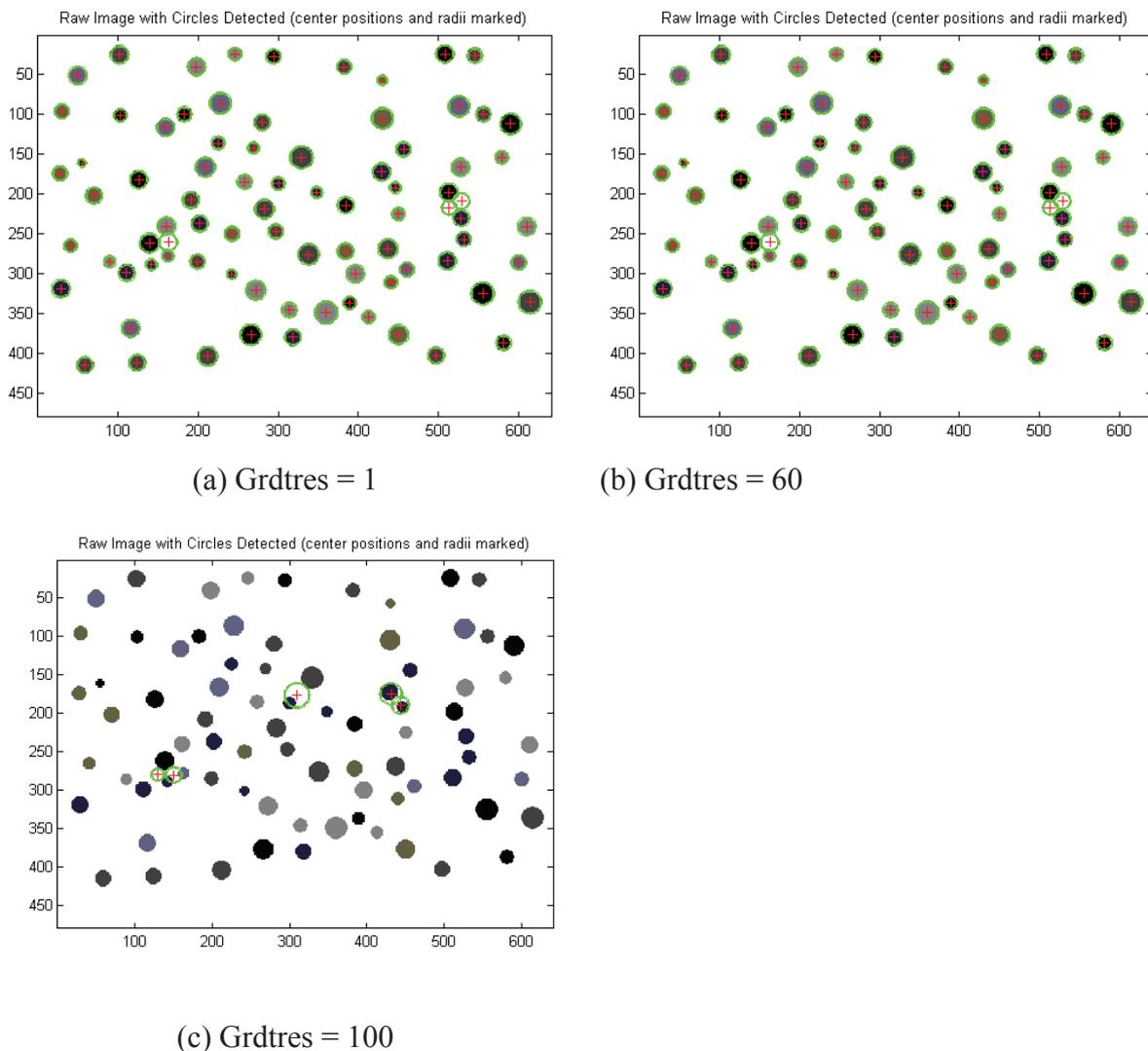


Figure A.11- Exemple de l'effet de la valeur de seuillage Grdthres sur la selection des objets

On déduit qu'il ne faut pas que l'image soit floue car l'écart entre les valeurs de gradient pour des pixels voisins diminuera. Il sera alors plus difficile de conserver les bons pixels car la valeur du paramètre « Grdtres » sera être ajustée très précisément.

Transformée de Hough et accumulateur

Le programme effectue ensuite la Transformée circulaire de Hough. Toutefois le programme n'utilise pas totalement l'espace de Hough (a,b,r) . La Transformée de Hough sert seulement à détecter les centres (détermination des coordonnées (a,b) du centre). Le programme va remplir une matrice d'accumulation qui va représenter le nombre de votes pour chaque point de l'image (nombre encore appelé score). Ce sont les points qui présentent les scores les plus élevés qui sont les centres des cercles.

Reprenons l'exemple du cercle de la Figure A.4 (en pointillé bleu dans la figure A.12) commun aux cinq points bleus. Lorsque un point rouge de coordonnées (a,b) donné par l'équation de cercle est trouvé, on obtient un vote pour ce point.

Seuls les points rouges sont représentés dans la matrice. Voici un exemple d'une matrice d'accumulation pour quelques uns des points rouges (cf. figure A.12) :

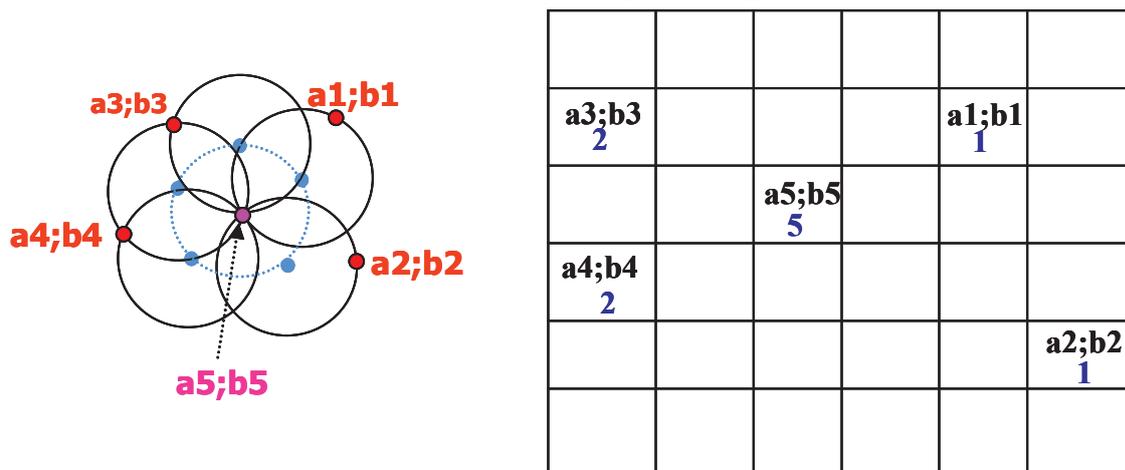


Figure A.12- Exemple d'une matrice d'accumulation

Le point de coordonnées $(a1,b1)$ a reçu un vote car il a été trouvé sur un cercle et le point de coordonnées $(a4,b4)$ a reçu deux votes car il a été trouvé sur deux cercles. Tandis que le point de coordonnées $(a5,b5)$ a reçu cinq votes car il a été trouvé sur cinq cercles. Il sera désigné ensuite centre du cercle

La matrice d'accumulation de la transformée de Hough pour une image contenant des gouttes est représentée dans la figure A.13. La hauteur des pics correspond aux nombres de votes reçus par chaque pixel de l'image.

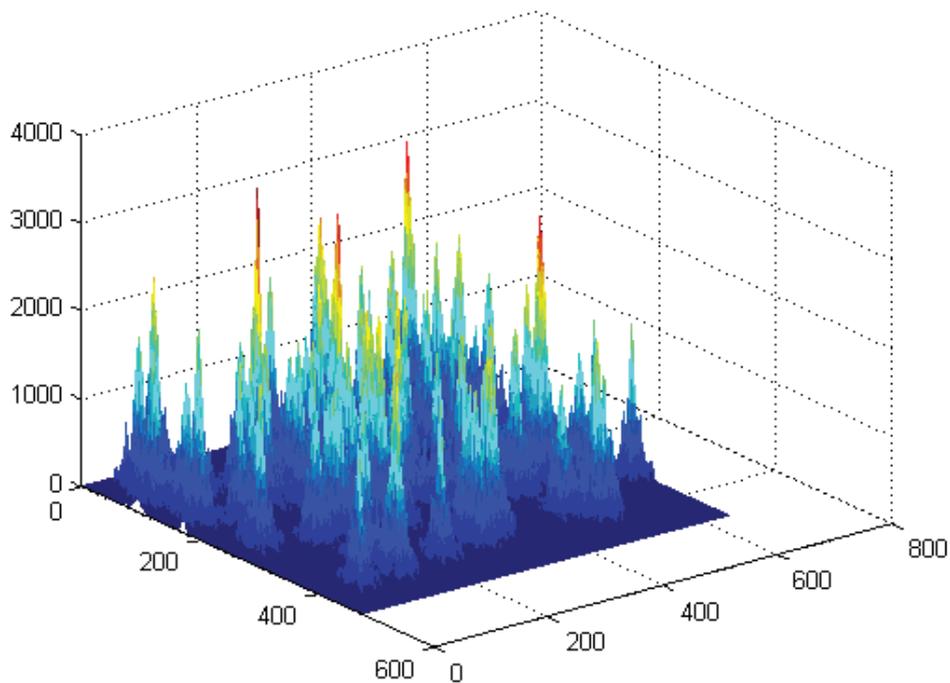


Figure A.13- Représentation d'une matrice d'accumulation de la transformée circulaire de Hough

Recherche des centres des cercles

Une fois l'accumulateur complété, on recherche les centres en trouvant les pixels pour lesquels les scores dans la matrice d'accumulation sont les plus élevés (cf. figure A.14).

En premier, le score maximal est automatiquement considéré comme centre de cercle. Puis on calcule un pourcentage du score maximal pour trouver les autres centres. Ce pourcentage est géré par le paramètre interne dénommé « Prm_LoBndRa ». Ce dernier est 0.2 par défaut. Ainsi les scores dont les valeurs ont 20% à 100% de la valeur du score maximum sont conservés. Leurs coordonnées (a,b) respectives seront alors désignées centre de cercle.

b

	5	15	13	16	10	4
	16	14	19	8	12	12
	30	30	30	10	12	12
a	30	60	30	50	50	30
	30	30	30	50	100	50
	15	15	15	50	40	40

Vote maximum

Figure A.14- Exemple du vote pour la recherche du centre des cercles

Dans l'exemple précédent le maximum est à 100. Les 20% de 100 sont égales à 20. Donc tous les pixels ayant un nombre de votes supérieur à 20 sont des centres potentiels et constituent une zone de recherche. Toutefois, le programme va chercher dans cette zone la meilleure position possible pour le centre en fonction de l'imperfection des cercles.

Recherche des rayons des cercles

Pour déterminer le rayon des cercles, le programme utilise l'outil mathématique de la signature de la courbe et non pas la Transformée de Hough. Il s'agit de déterminer les meilleurs points qui définissent le cercle en fonction de leur position et de leur intensité lumineuse. Soit la signature de la courbe $f(r)$, (i,j) un point, $V(i,j)$ le vecteur gradient d'intensité, $q(i,j)$ le vecteur position par rapport au centre du cercle, r le rayon du cercle, Δr l'intervalle de définition de r .

La signature de la courbe est donnée par la relation :

$$f(r) = \frac{\sum_{(i,j)} V(i,j) \cdot q(i,j) / \|q(i,j)\|}{\sum_{(i,j)} 1} \quad (A5)$$

Avec
$$\|q(i,j)\| - r < \frac{\Delta r}{2} \quad (A6)$$

La signature de la courbe est une moyenne du gradient d'intensité qui compose chaque pixel d'un cercle parfait. Plus cette moyenne est élevée, plus la signature sera élevée. Plus la courbe forme un pic, plus le cercle est parfait. Le maximum de la signature correspond au rayon du cercle. On donne un exemple de signature d'une courbe d'un cercle dans la figure A.15.

On constate que la signature forme pratiquement un pic, ce qui prouve que le disque Bresenham est presque parfait. Le maximum de la courbe est atteint pour une abscisse r correspondant à 14. D'après cette signature, le rayon du disque est de 14 pixels ce qui correspond à la valeur utilisée au préalable pour dessiner le disque dans l'image.

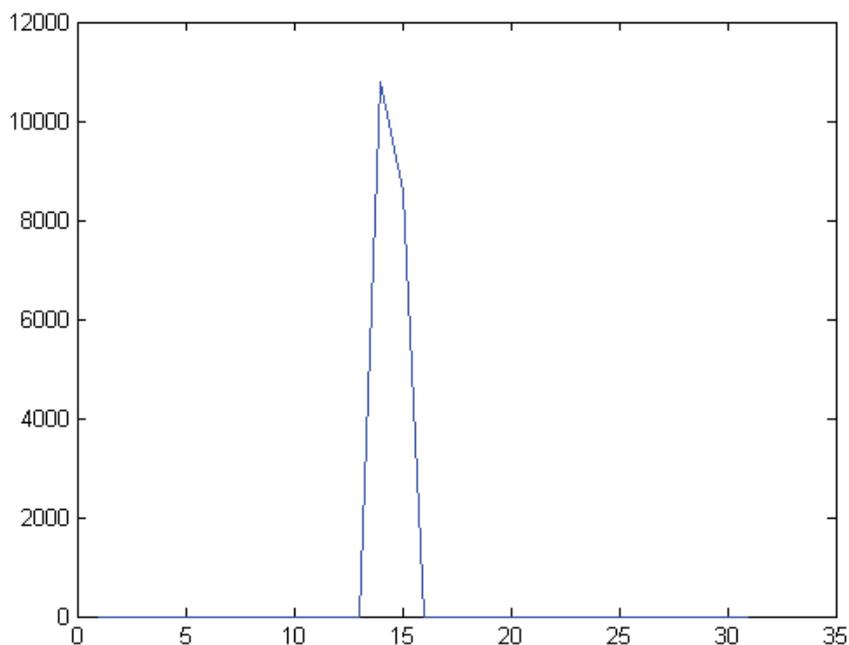


Figure A.15- Exemple de signature de la courbe d'un cercle Bresenham de rayon 14 pixel

A-4-3- Exemple de traitement avec des images de gouttes d'EGDS en émulsion

On montre dans ce paragraphe un exemple de toutes les étapes de traitement d'une image extraite d'une vidéo enregistrée pour une émulsion d'EGDS dans l'eau sous agitation dans un réacteur de 2 litres. La figure A.16 présente l'image à traiter :

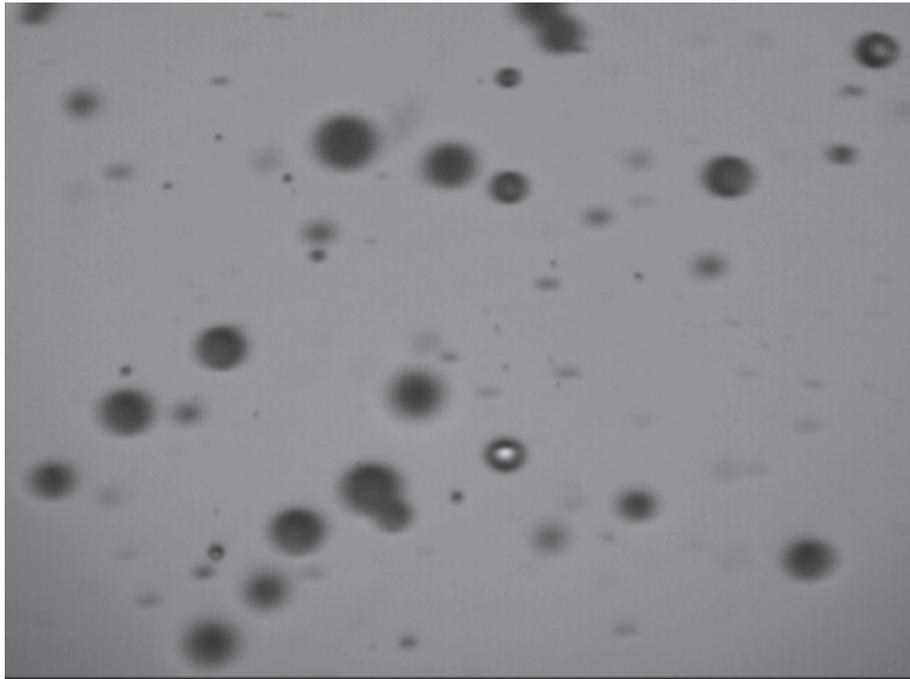


Figure A.16- Image de gouttes en émulsion sous agitation

Les figures A.17 et A.18 montrent respectivement l'image des gouttes traitée après application du seuillage et la matrice du gradient d'intensité.

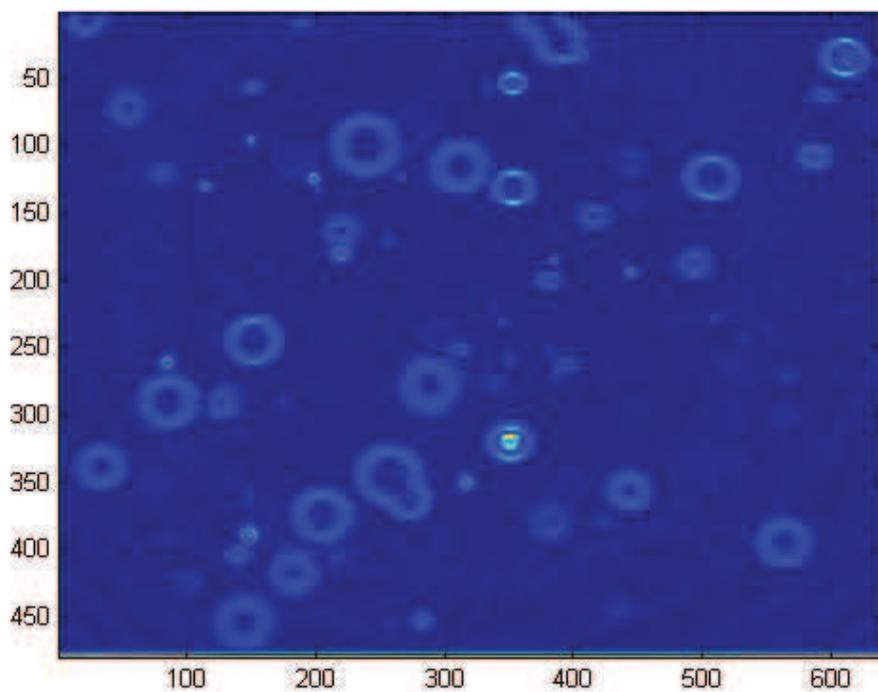


Figure A.17- Image de gouttes traitée après seuillage (image d'origine A.16)

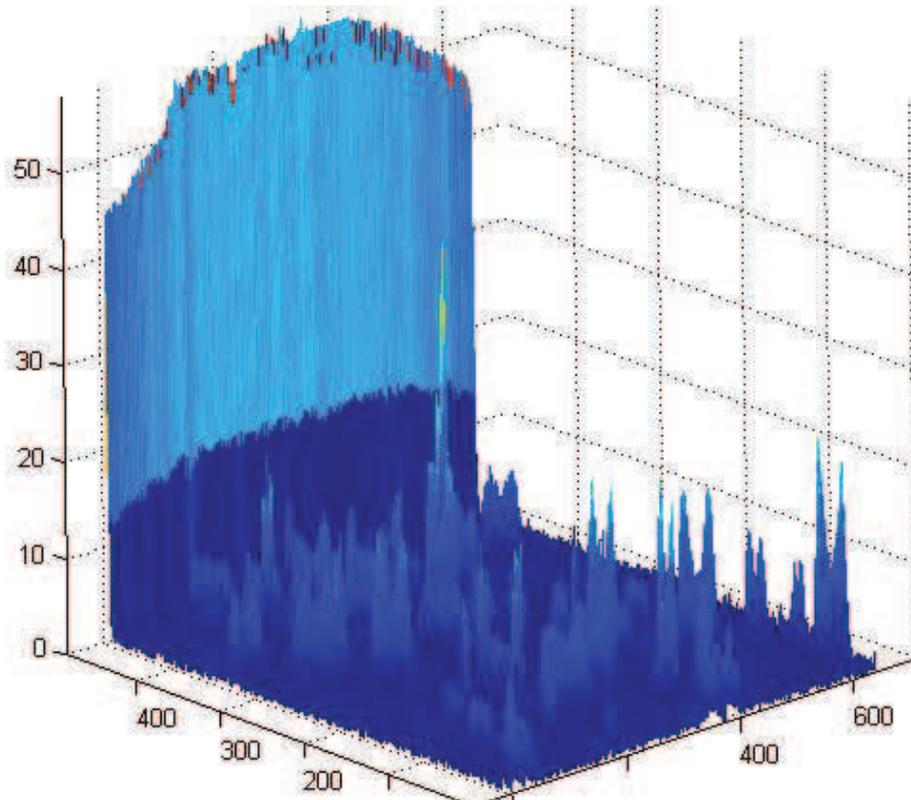


Figure A.18- Matrice du gradient d'intensité de l'image des gouttes traitée (image d'origine A.16)

Sur une image de gouttes il y a bien moins de différence d'intensité entre les pixels qu'avec une image de disque Bresenham. Les pixels qui forment les gouttes ne sont pas tous de la même intensité, c'est pour cela que nous voyons des pics se former et n'ont pas des cercles. Le seuil du gradient devra prendre en compte cette différence pour ne pas éliminer trop de pixels. La matrice d'accumulation est donnée par la figure A.19 suivante :

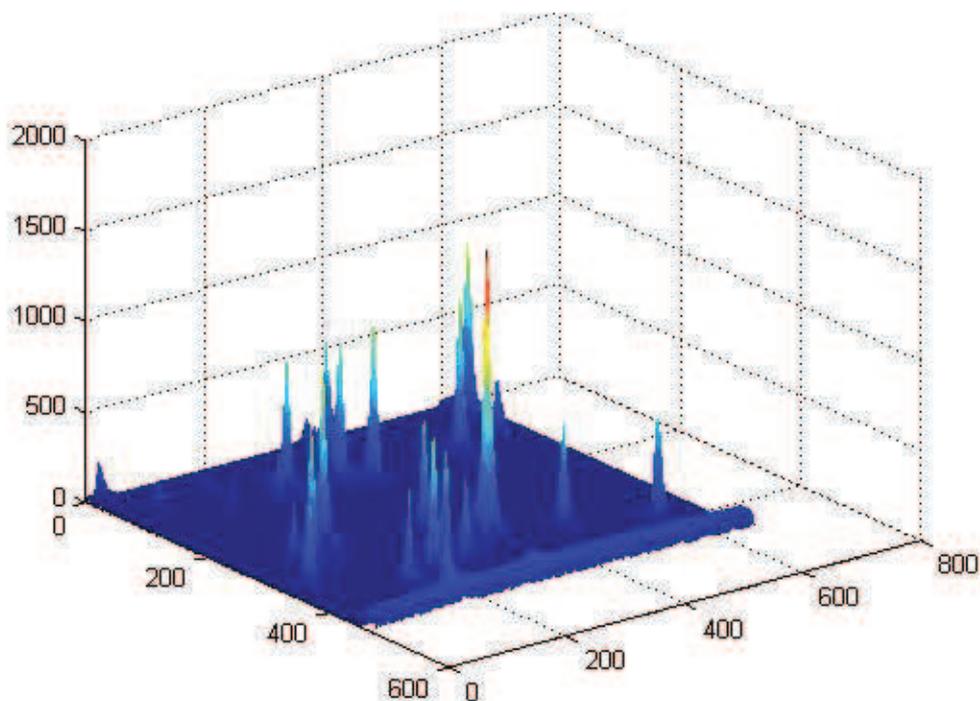


Figure A.19- Matrice d'accumulation de l'image des gouttes traitée (image d'origine A.16)

La matrice d'accumulation fait apparaître très peu de pics par rapport à des images de disque Bresenham car il y a moins de gouttes. On peut voir toutefois que pour des pics très proches un plus petit pic parasite s'est formé. Ce pic parasite ne représente pas du tout un centre et le programme peut être réglé pour ne pas en tenir compte.

La figure A.20a ci-dessous montre la signature de la courbe d'un des gouttes. On trouve que la signature de la courbe d'une goutte présente dans une image expérimentale est moins étroite, La goutte n'est donc pas totalement un cercle mais a plus une forme elliptique. D'après la signature, le rayon de la goutte est de 21 pixels. Toutefois, pour déterminer le rayon, la signature est filtrée. La figure A.20b montre la signature de la courbe filtrée. la signature est décalée vers la gauche ; ce qui décale aussi le maximum et fait apparaître un rayon de 18 pixels.

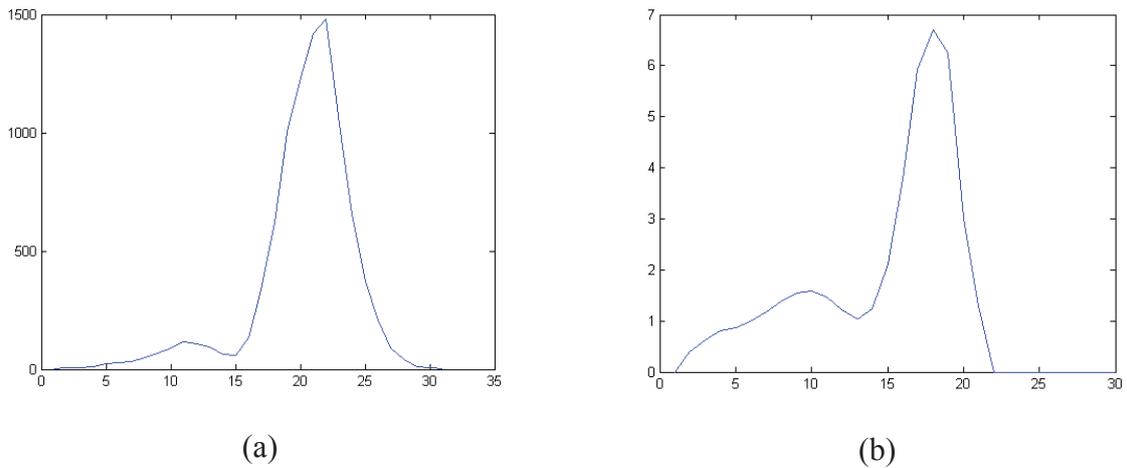


Figure A.20 - Signature de la courbe d'une goutte présente dans une image expérimentale (image d'origine A.16) : (a) signature brute ; (b) signature filtrée

Connaissant désormais la position des centres et la valeur estimée du rayon, le logiciel propose de tracer les cercles (en vert) et de positionner leurs centres (croix rouge) sur l'image d'origine (cf. figure A.21)

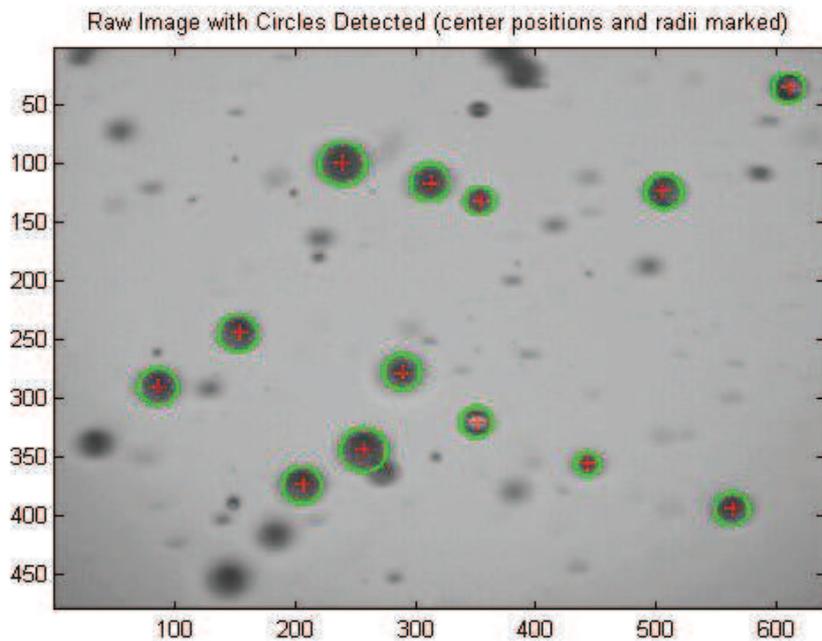


Figure A.21- Image des gouttes traitées

A-5- Conclusion

Le programme de la Transformée circulaire de Hough fonctionne très bien pourvu qu'il soit bien réglé. Pour que ce programme fonctionne correctement il faut respecter certaines exigences : des images nettes à traiter, des réglages adéquats des paramètres critiques et un contraste fort entre les pixels voulus et non-voulus.

Les réglages corrects des paramètres suppriment énormément de fausse détection ainsi que les gouttes floues. La faible proportion de mauvaises détections s'annulent statistiquement.

Annexe B : Détermination du HLB requis de l'émulsion

B-1- Introduction

L'objectif est de déterminer le HLB requis de l'émulsion d'EGDS dans l'eau 70°C permettant d'obtenir la stabilité de l'émulsion en milieu stagnant pour la durée la plus longue possible. Étant donné qu'on connaît les HLB des tensioactifs à température ambiante ; il était nécessaire de trouver le HLB requis à notre système que nous manipulons à haute température (70°C).

B-2- Matériels et méthodes

B-2-1- Produits utilisés

Dans l'émulsion H/E que nous réalisons, la phase continue est l'eau et la phase dispersée est l'éthylène glycol distéarate (EGDS). On a testé plusieurs tensioactifs qui pourront stabiliser le système.

Les tensioactifs utilisés sont issus d'une série dont leurs noms commerciaux sont Brij®. Leurs différences se situent à la longueur de leur chaîne hydrophile et hydrophobe. Le tableau B.1 récapitule leurs principales caractéristiques.

Nom commercial	Masse molaire (g/mol)	HLB à température ambiante	Point de fusion (°C)	N° CAS	Structure chimique
Brij 35P	1199	16,9	39-43	9002-92-0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$
Brij 30	362	9,7	14	9002-92-0	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_4\text{OH}$
Brij 56	683	12,9	32-34	9004-95-9	$\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$, n~10
Brij 58P	1123	16,0	38	9004-95-9	$\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{20}\text{C}_{16}\text{H}_{33}$
Brij 78P	1152	15,0	44-46	9005-00-9	$\text{C}_{18}\text{H}_{37}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$, n~20

Tableau B.1- Caractéristiques des tensioactifs utilisés

B-2-2- Matériels

Le montage est constitué d'un réacteur de 50mL (sous forme de ballon) et une double enveloppe, relié à un bain thermostaté. On agite avec un mobile ancre de 35mm de diamètre.

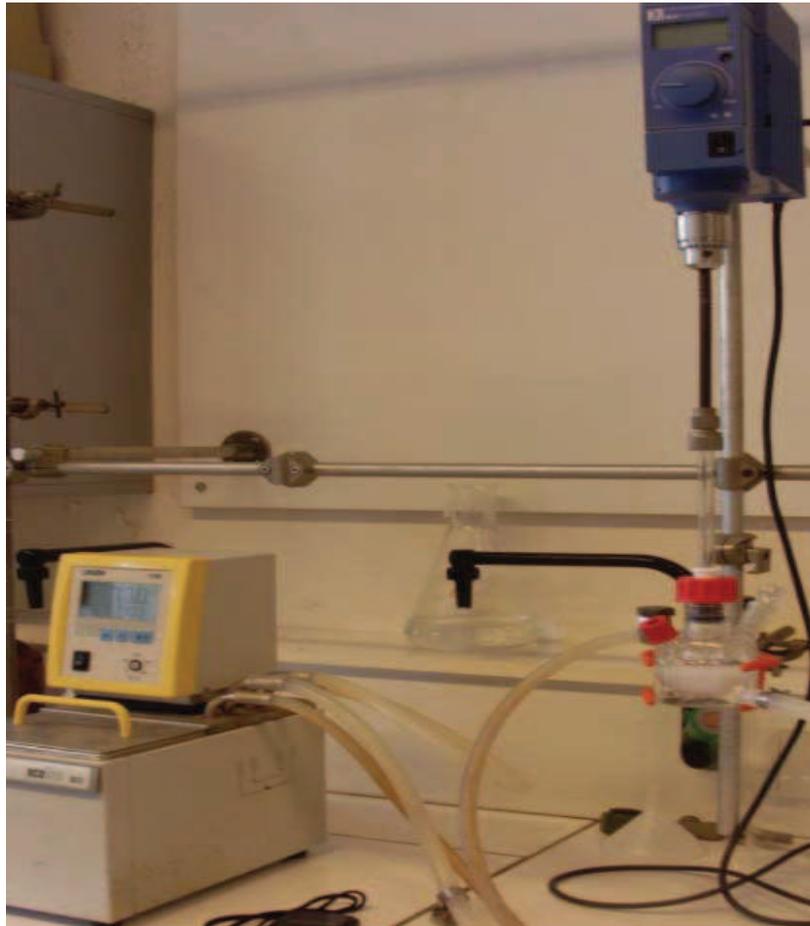


Figure B.1- Schéma du montage expérimental

B-2-3- Protocole expérimental

Un premier mode opératoire a été défini avec un réacteur de 1litre avec une émulsion diluée ($H/E < 1\%$), on a travaillé avec 0,2% massique en EGDS.

Le mode opératoire est le suivant :

- Peser les masses d'eau, d'EGDS et de TA suivant les conditions opératoires prévues.
- Introduire les réactifs dans le réacteur.
- Une fois la température stabilisée, on augmente l'agitation pendant 5s (540 tr/min) pour homogénéiser le milieu (trouble) puis on met l'agitation suivant les conditions opératoires.
- On lance le chronomètre (noter l'heure à $t=0$) puis on la 1^{ère} vidéo au bout de 10 minutes.
- On lancera une autre vidéo au bout de 100 ,200 et 300 minutes.
- Les vidéos auront une durée de 2 minutes.
- Après 300 minutes on arrête l'agitation.
- Prendre par la suite une vidéo toute les 100 minutes pendant 48h (le réacteur doit être maintenu à 70°C).

- Pour prendre une vidéo, relancer une forte agitation (600 tr/min) pendant 10 à 20 secondes pour enlever les particules accrochées à la sonde.
- Puis revenez à une agitation faible (150 tr/min) pendant la durée de la vidéo.
- Le nettoyage, le chargement et le chauffage du réacteur suivent le même mode opératoire que pour les manipulations précédentes.

Le problème avec ce mode opératoire est que la distribution des particules est modifiée car la turbine re-cisaille les particules lors de la phase d'homogénéisation à 600 tr/min. D'où la difficulté de prévoir la stabilité de l'émulsion.

De plus, après la 2^{ème} nuit en milieu stagnant, les gouttes restent bien accrochées à la fenêtre vidéo de la sonde ce qui nous oblige à augmenter la vitesse d'agitation avant et pendant la prise de vues.

Un second mode opératoire a été défini avec un réacteur de 50 mL pour une émulsion en milieu concentré (H/E=30% massique)

Le mode opératoire est le suivant :

- Peser 9g d'EGDS (30% massique), 0,30g de tensioactif (1% massique) et le reste d'eau (20,7g).
- Chauffer le réacteur jusqu'à 70°C, sous une agitation de 150 tr/min.
- Une fois la température stabilisée, mettre l'agitation à 350 tr/min pendant 20 minutes.
- Après 20 minutes, arrêter l'agitation et mettre en route un chronomètre.
- Noter le temps d'apparition d'un film huileux fondu en surface.

B-3- Résultats

Les résultats sur la détermination du HLB requis ont été obtenus à partir du deuxième mode opératoire (avec un réacteur de 50 mL).

À l'arrêt de l'agitation, on a une suspension blanchâtre homogène comme le montre la figure B.2. Une séparation entre la phase aqueuse et la phase huileuse savonneuse est obtenue progressivement. Ceci traduit un phénomène de crémage (cf. figure B.3). Finalement l'apparition du film huileux en surface indique que les gouttelettes ont coalescé formant une phase d'huile fondue (cf. figure B.4).

Lorsqu'on observe ce film en surface ; on note très précisément le temps en minutes. Plus le temps augmente, plus la l'émulsion est stable. Le tableau B.2 récapitule ces résultats et le temps d'apparition zéro correspond à la formulation où on a une le déphasage a été instantanée.



Figure B.2- L'émulsion d'EGDS dans l'eau à 70°C sous agitation



Figure B.3- Déphasage de l'émulsion après arrêt de l'agitation



Figure B.4- Apparition du film huileux en surface après explosion des gouttes de l'émulsion

Tensioactif	HLB	Essais	Temps d'apparition du film huileux en surface
Brij 30	9,7	1	0'
Brij 56	12,9	1	3'08''
Brij 78P	15,3	1*	13'27''
		2	1h57'00''
		3	1h46'31''
Brij 58P	16	1*	5'31''
		2	20'00''
		3	19'30''
Brij 35P	16,9	1	11'20''
		2	11'23''

Tableau B.2- Temps d'apparition du film huileux pour les différents tensioactifs

Les essais correspondants à l'obtention de la stabilité sont doublés.

*Les premiers essais pour les émulsionnants, Brij 78P et Brij 58P sont considérés comme erronés. En effet, il est facile de confondre le film huileux en surface avec le ménisque du réacteur.

La Figure B.5 présente l'évolution du temps d'apparition du film huileux pour l'éthylène glycol distéarate à 70°C en fonction du HLB à température ambiante du tensioactif :

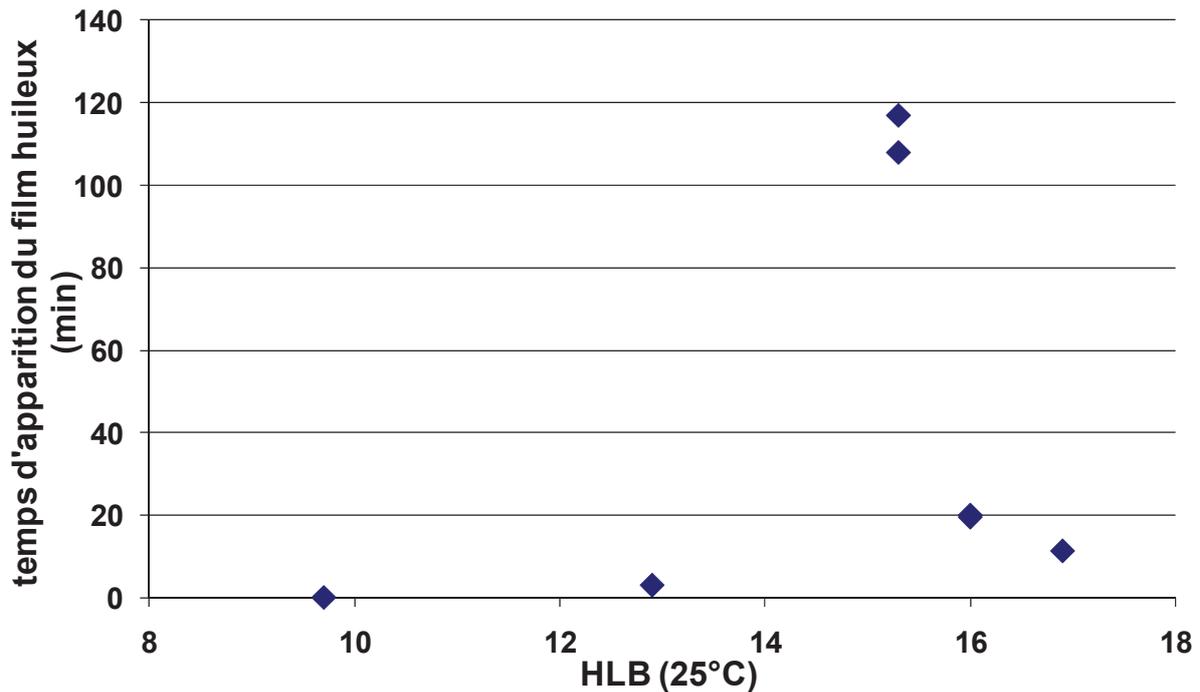


Figure B.5- Temps d'apparition du film huileux d'EGDS en surface à 70°C en fonction du HLB

Le HLB de l'agent émulsionnant qui retarde le plus possible le temps d'apparition du film huileux est l'agent émulsionnant Brij 78P, présentant un HLB de 15,3. Il est le mieux adapté pour l'émulsification de l'éthylène glycol distéarate sur cette série d'essais.

Dans la littérature le HLB requis est compris entre 10 et 15 à 25°C. La valeur trouvée est de 15,3 ; elle due au fait que la température de mesure est de 70°C. Il n'est pas possible de mesurer le HLB requis de l'EGDS à 25°C car ce dernier est à l'état solide à température ambiante.

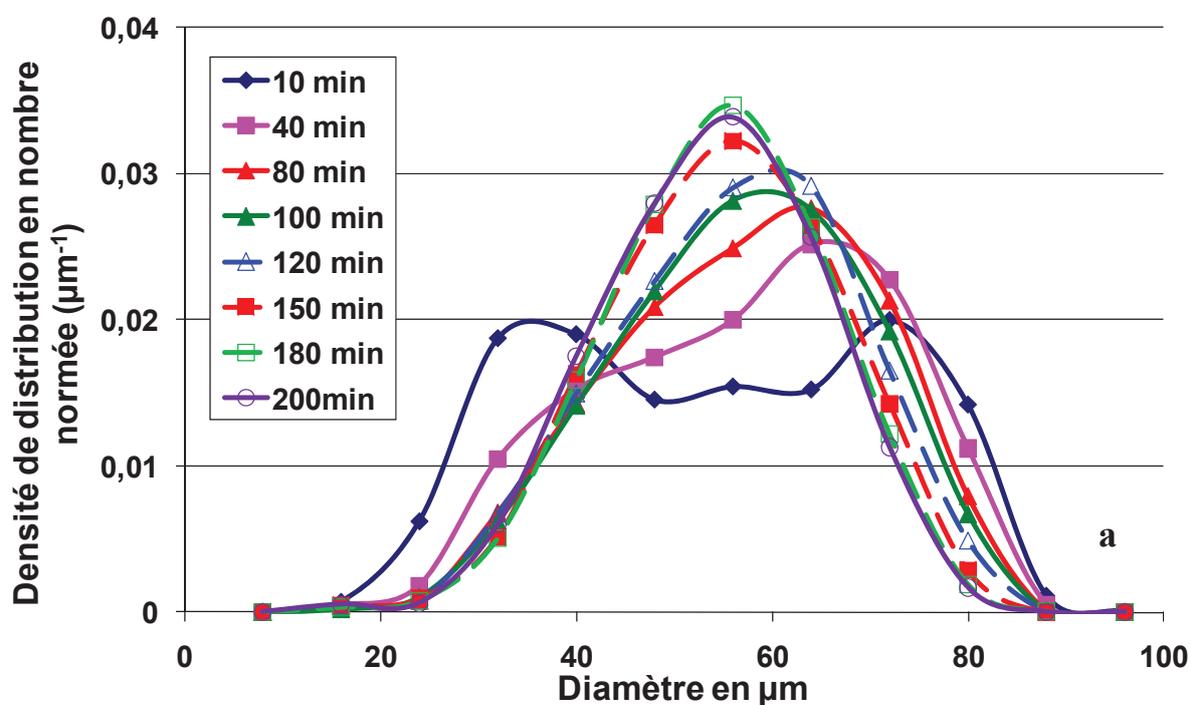
B-4- Conclusion

Ayant testé plusieurs tensioactifs de HLB allant de 9,7 jusqu'à 16,9 c'est un HLB requis de 15,3 qui assure la stabilité de l'EGDS émulsionné dans l'eau à 70°C.

Annexe C : Suivi temporel de la DTG au cours de l'émulsification

On expose dans cette annexe les graphes d'évolution des densités de distribution en nombre normée en fonction du temps, pour la totalité des essais expérimentaux à l'exception de ceux présentés dans le chapitre III en section 4.1.

C-1- Cas de l'hélice Mixel TT-ratio TA/EGDS=0,1 (essais AK26, AK27 & AK28)



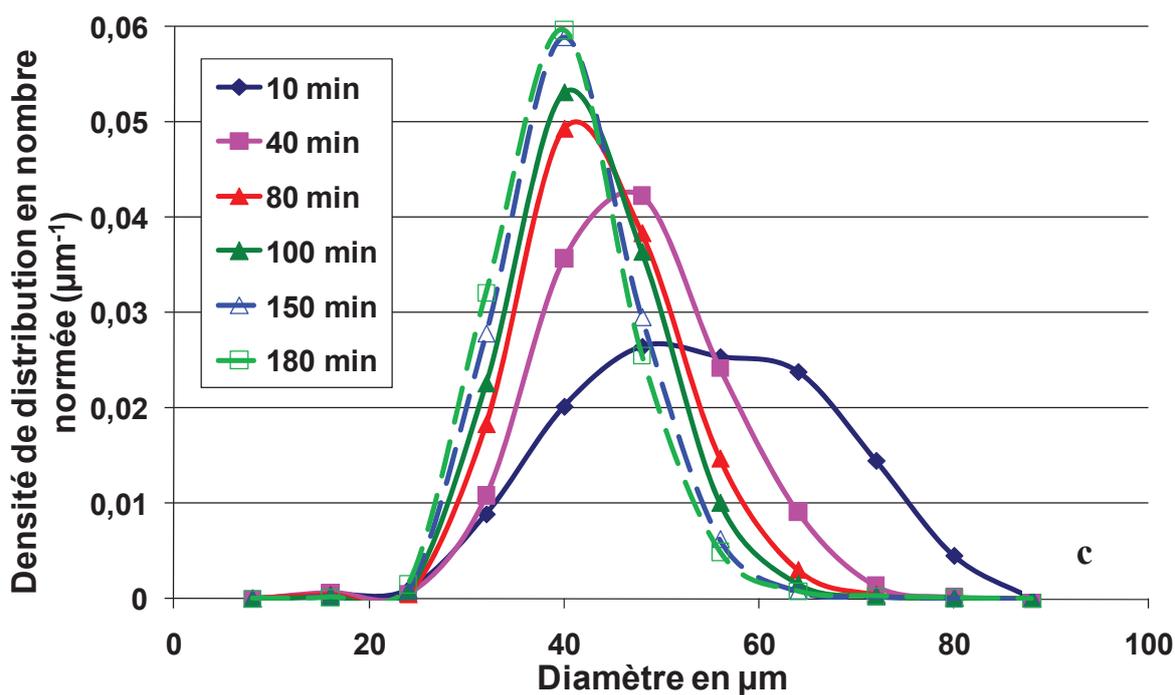
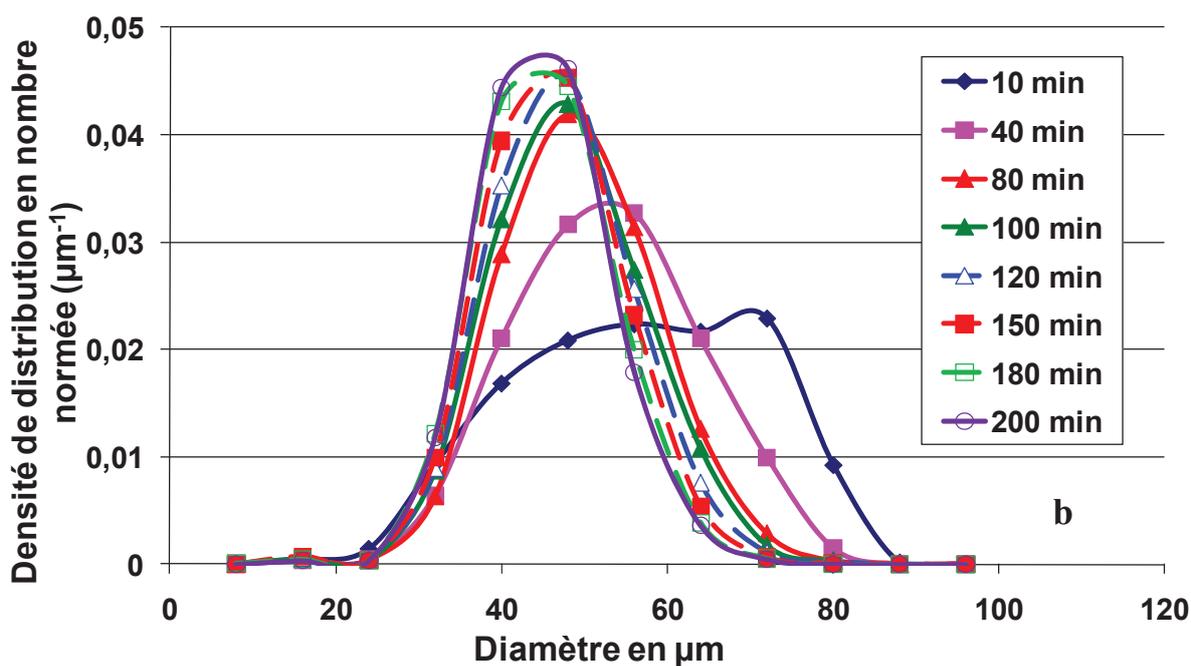


Figure C.1- Evolution temporelle de la densité de distribution en nombre normée: cas de l'hélice Mixel TT- $TA/EGDS=0,1$; (a) $0,2W.Kg^{-1}$ (AK26), (b) $0,35W.Kg^{-1}$ (AK27) et (c) $0,5W.Kg^{-1}$ (AK28)

C-2- Cas de l'hélice Mixel TT-ratio TA/EGDS=0,5 (essais AK19 & AK20)

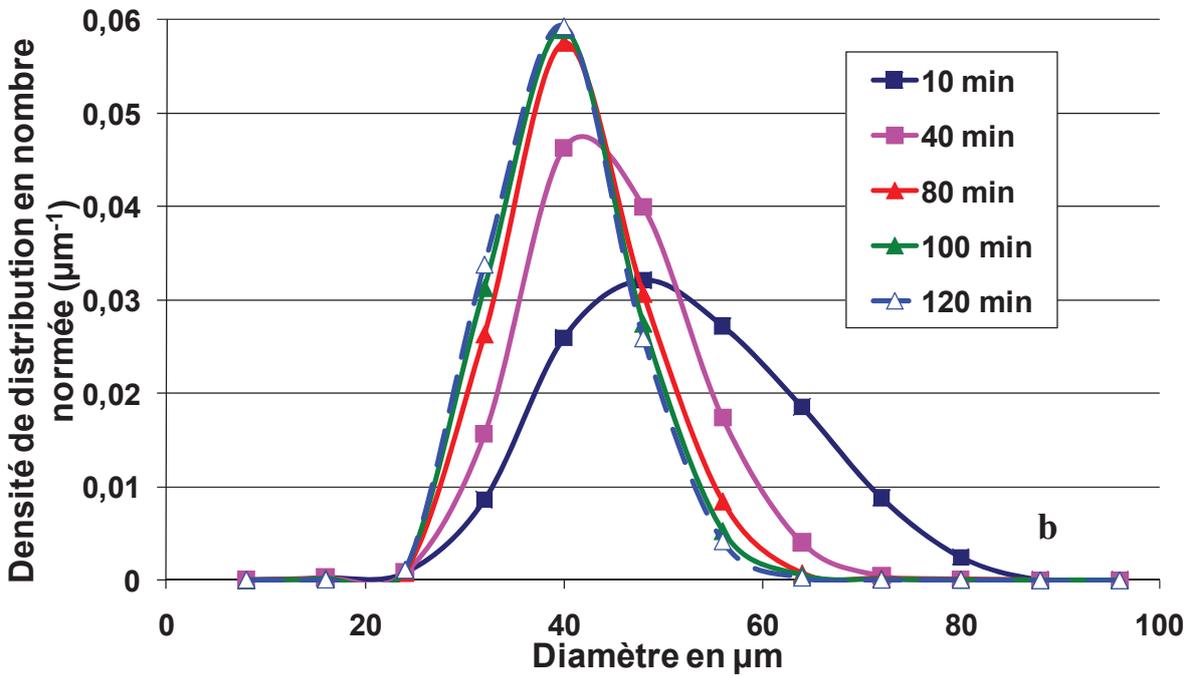
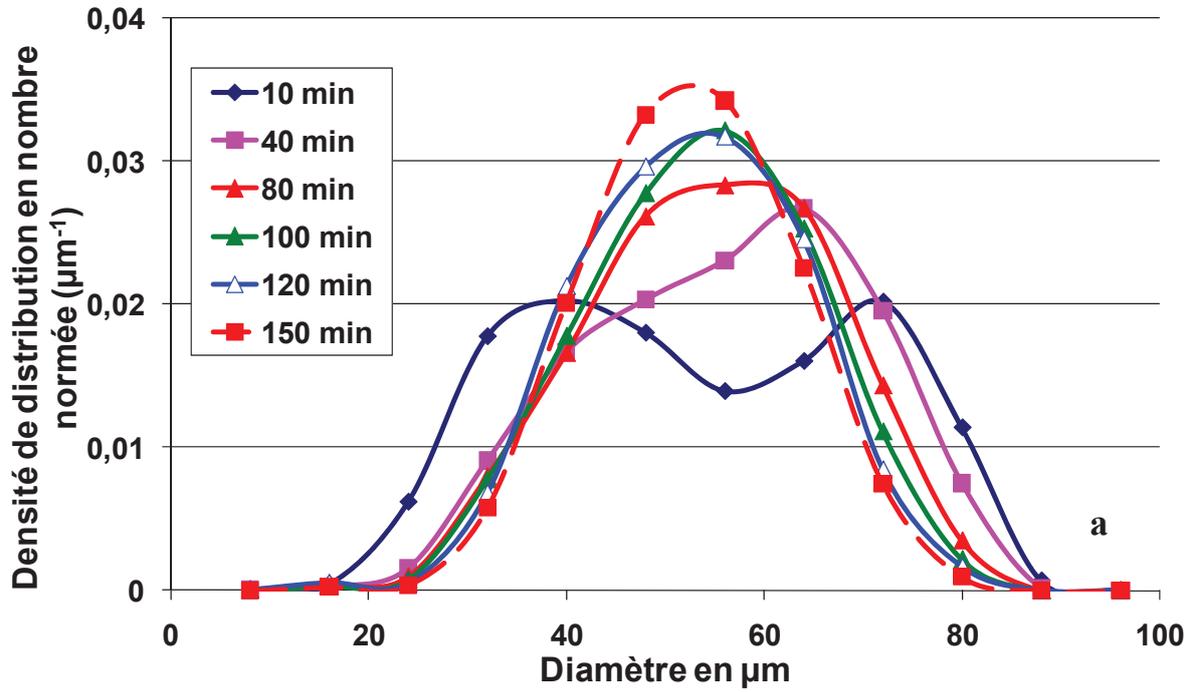
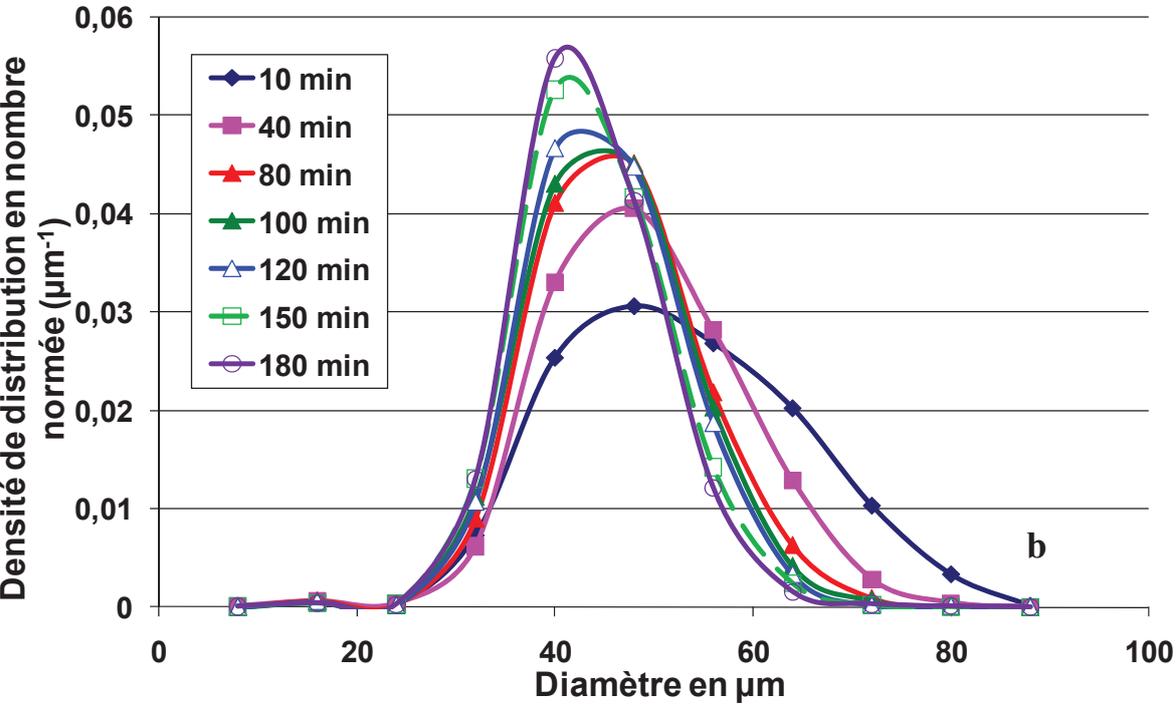
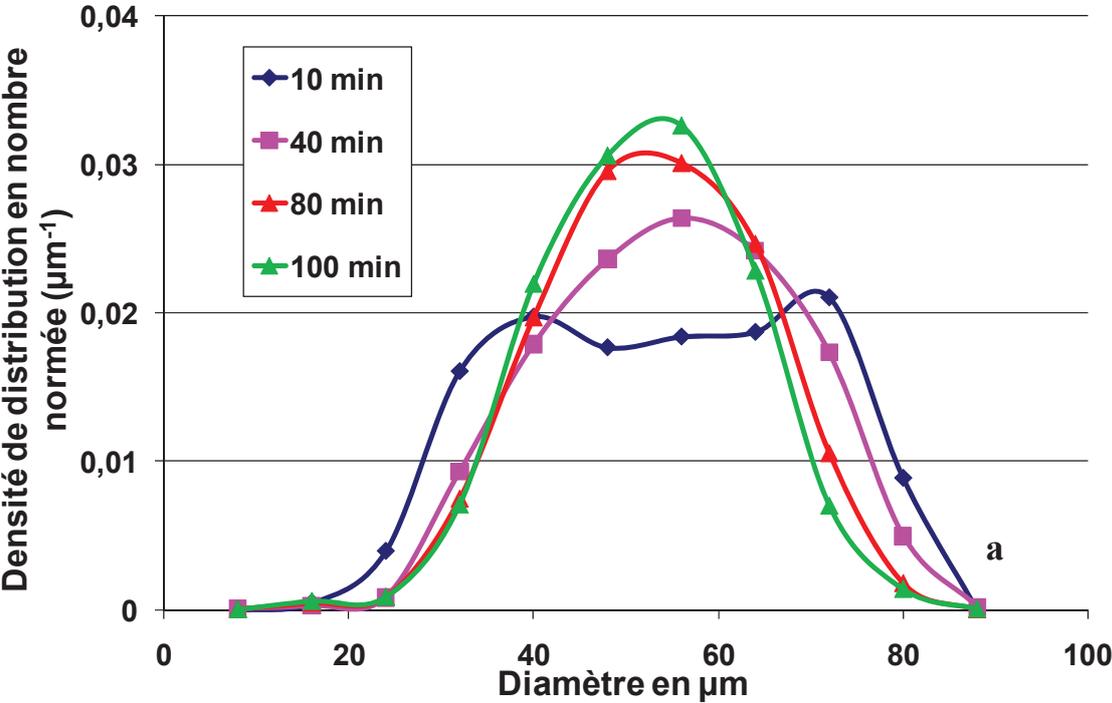


Figure C.2- Evolution temporelle de la densité de distribution en nombre normée : cas de l'hélice Mixel TT- TA/EGDS=0,5 ; (a) 0,2W.Kg-1(AK19), (b) 0,5W.Kg-1(AK20)

C-3- Cas de l'hélice Mixel TT-ratio TA/EGDS=1 (essais AK17, AK23 & AK18)



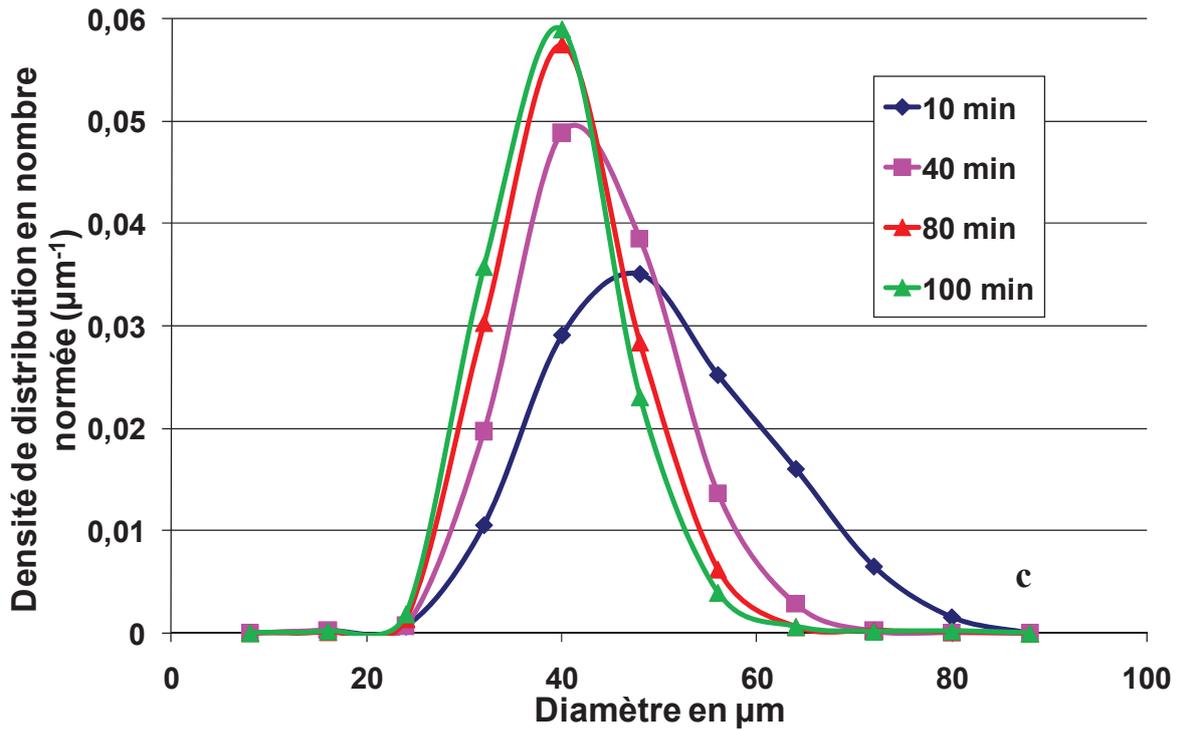
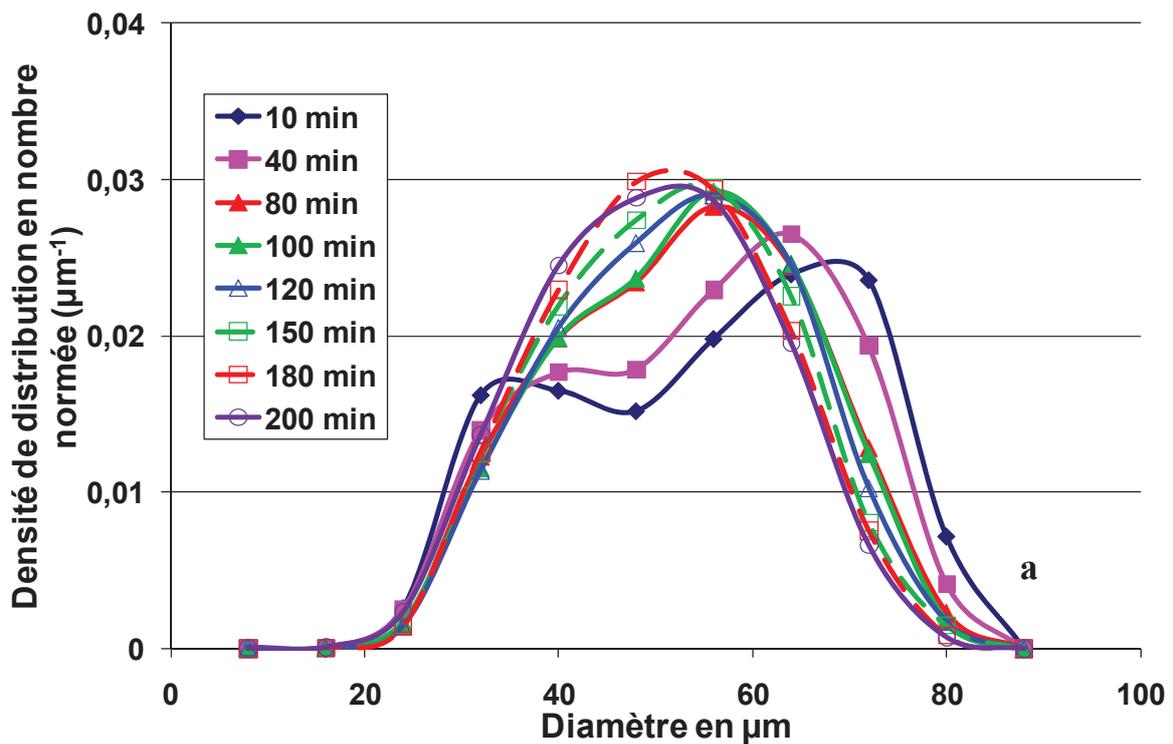


Figure C.3- Evolution temporelle de la densité de distribution en nombre normée en fonction du temps : cas de l'hélice Mixel TT- TA/EGDS=1 ; (a) $0,2W.Kg^{-1}$ (AK17), (b) $0,35W.Kg^{-1}$ (AK23) et (c) $0,5W.Kg^{-1}$ (AK18)

C-4- Cas de la turbine Rushton-ratio TA/EGDS=0,1 (essais AK30, AK32 & AK31)



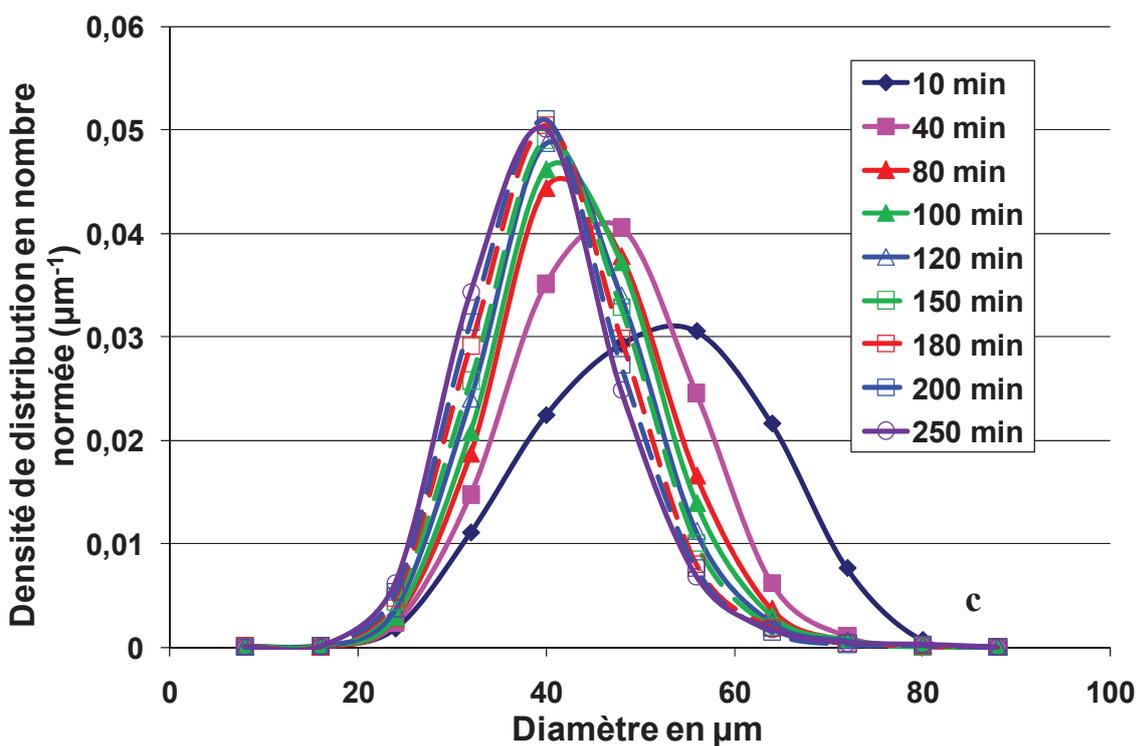
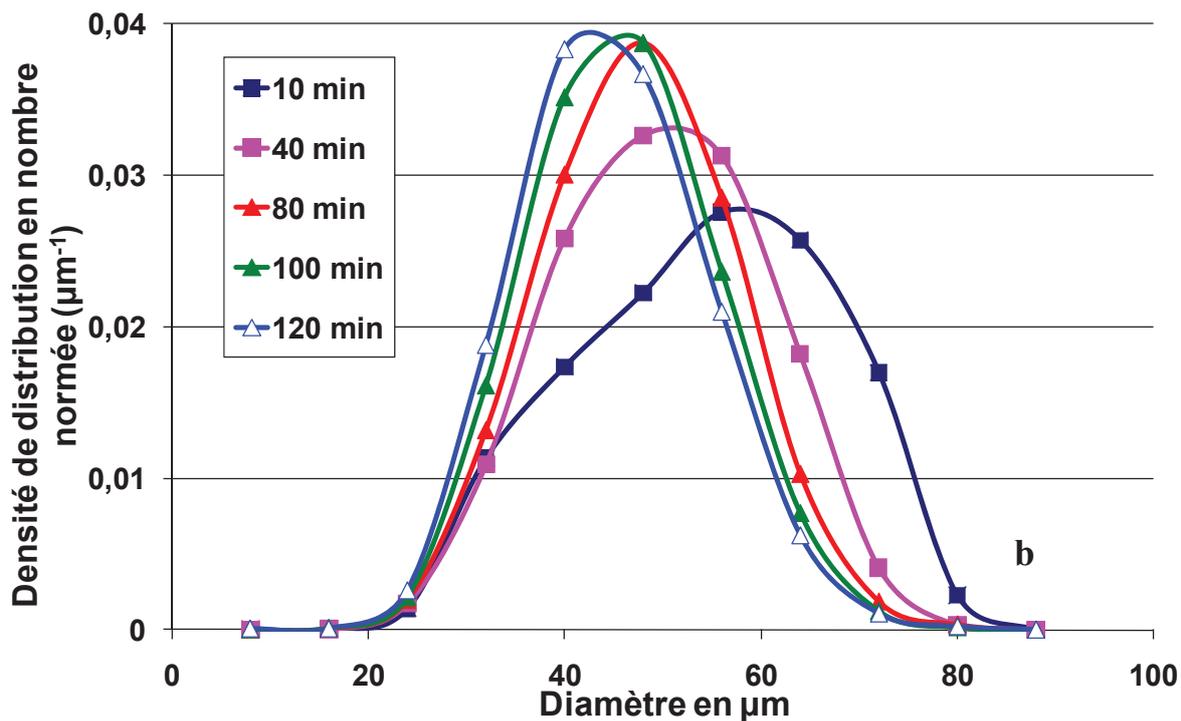


Figure C.4- Evolution temporelle de la densité de distribution en nombre normée : cas de la turbine Rushton- $TA/EGDS=0,1$; (a) $0,5W.Kg^{-1}$ (AK30), (b) $0,75W.Kg^{-1}$ (AK32) et (c) $1W.Kg^{-1}$ (AK31)

C-5- Cas de la turbine Rushton-ratio TA/EGDS=0,5 (essais AK35 & AK37)

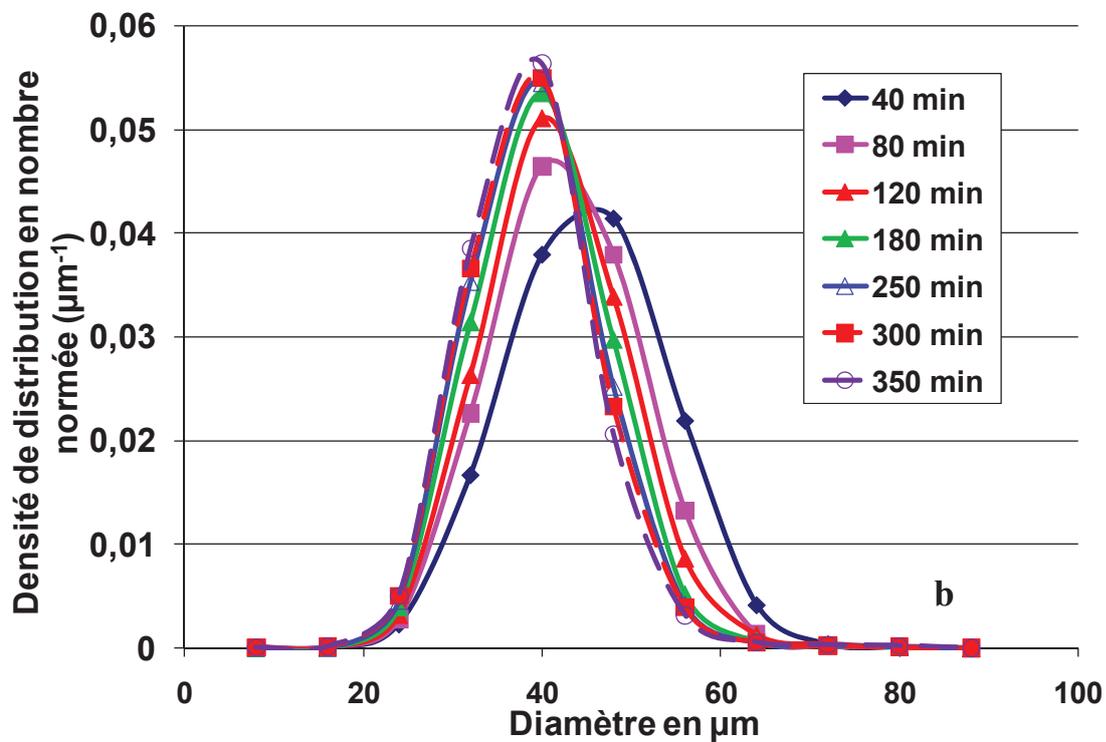
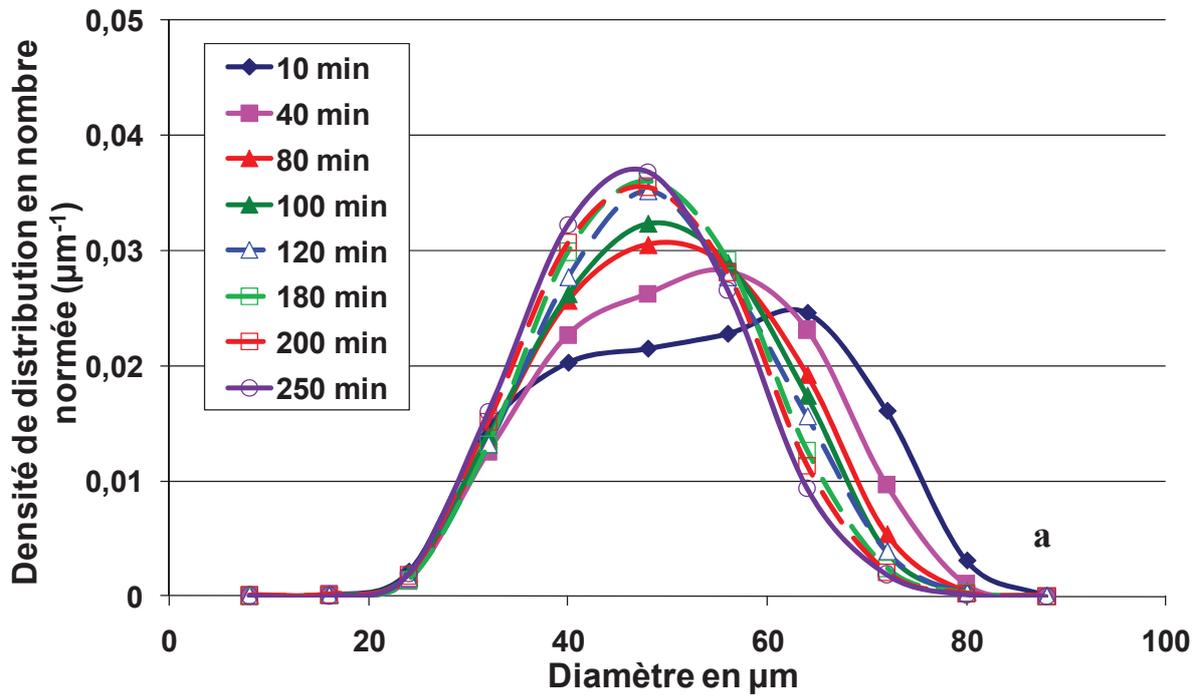
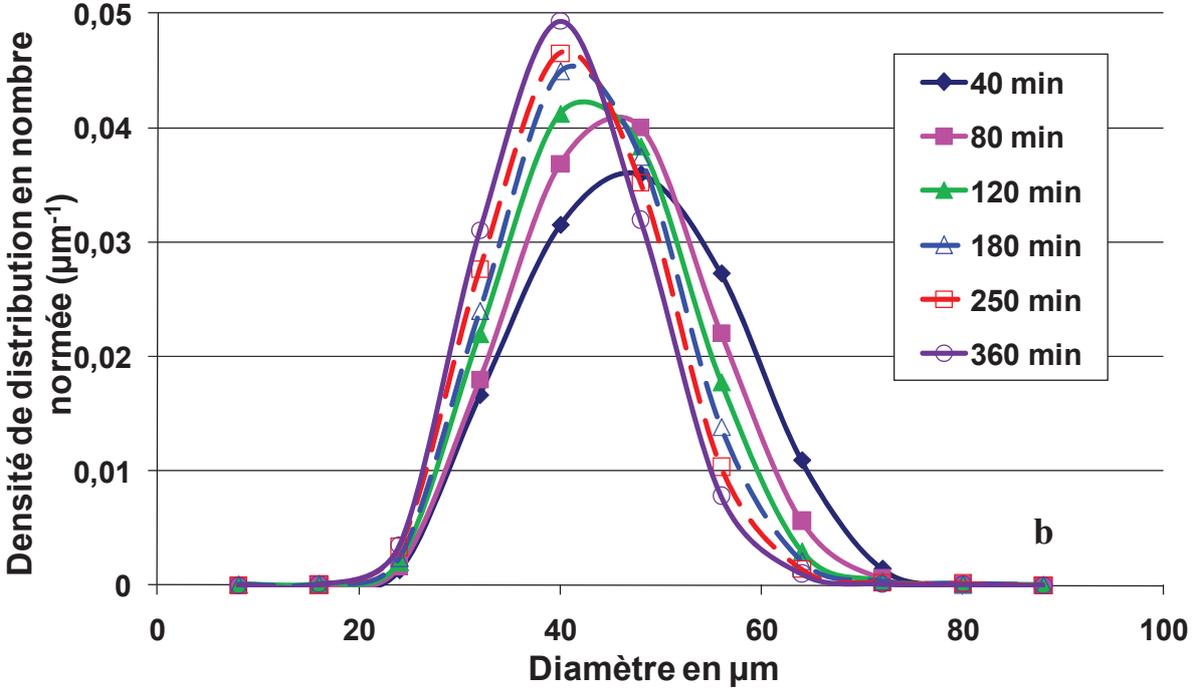
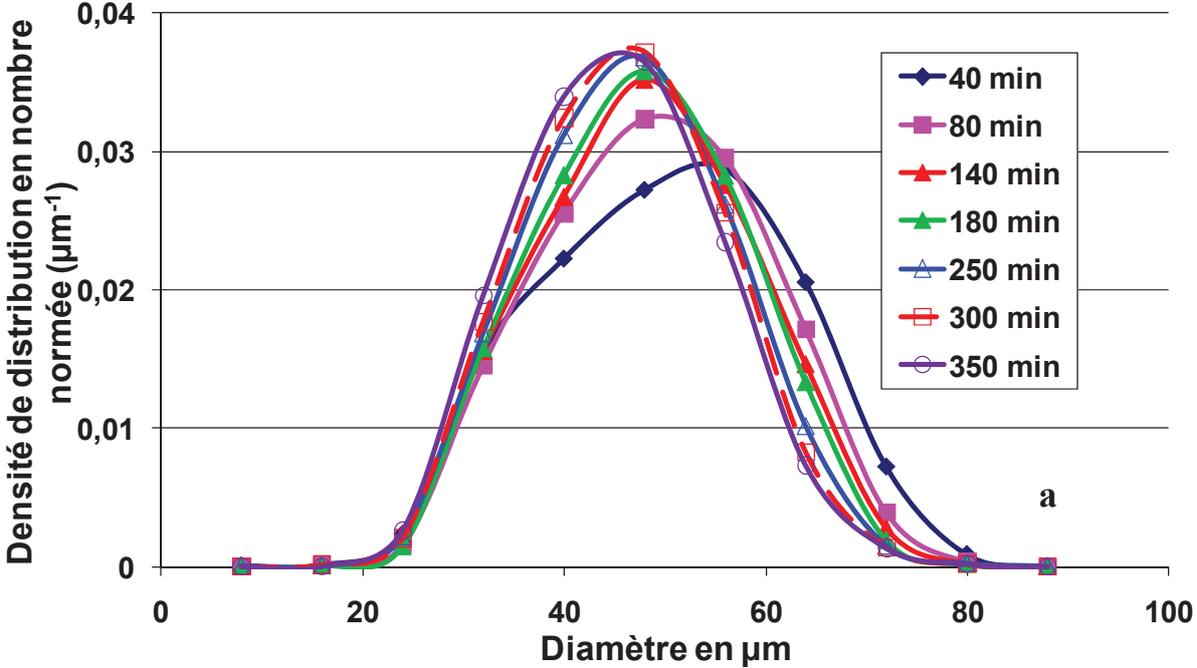


Figure C.5- Evolution temporelle de la densité de distribution en nombre : cas de la turbine Rushton- TA/EGDS=0,5 ; (a) 0,5W.Kg⁻¹(AK35), (b) 1W.Kg⁻¹(AK37)

C-6- Cas de la turbine Rushton-ratio TA/EGDS=1 (essais AK38, AK39 & AK40)



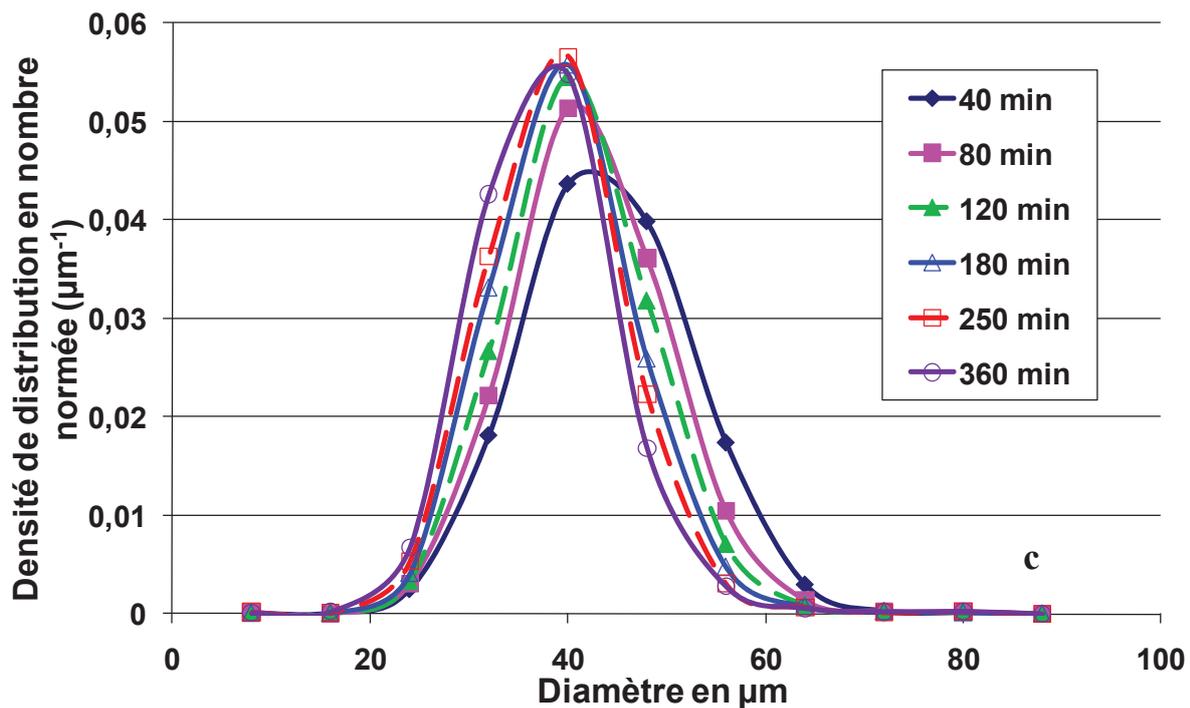
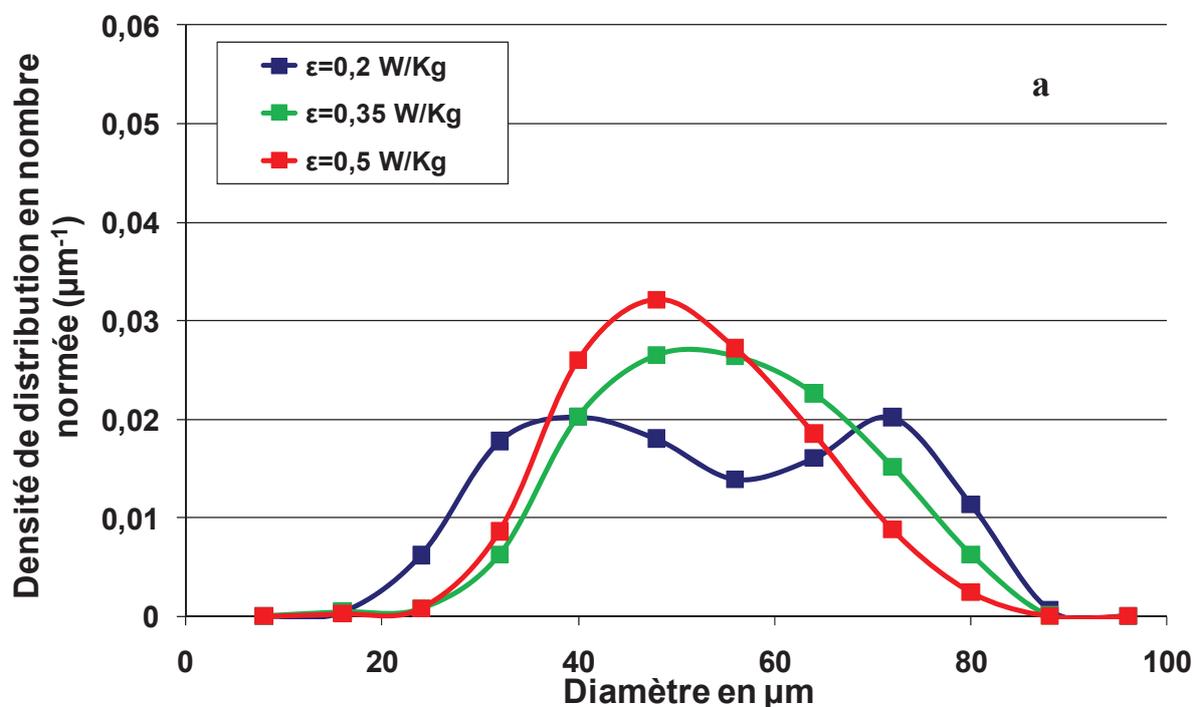


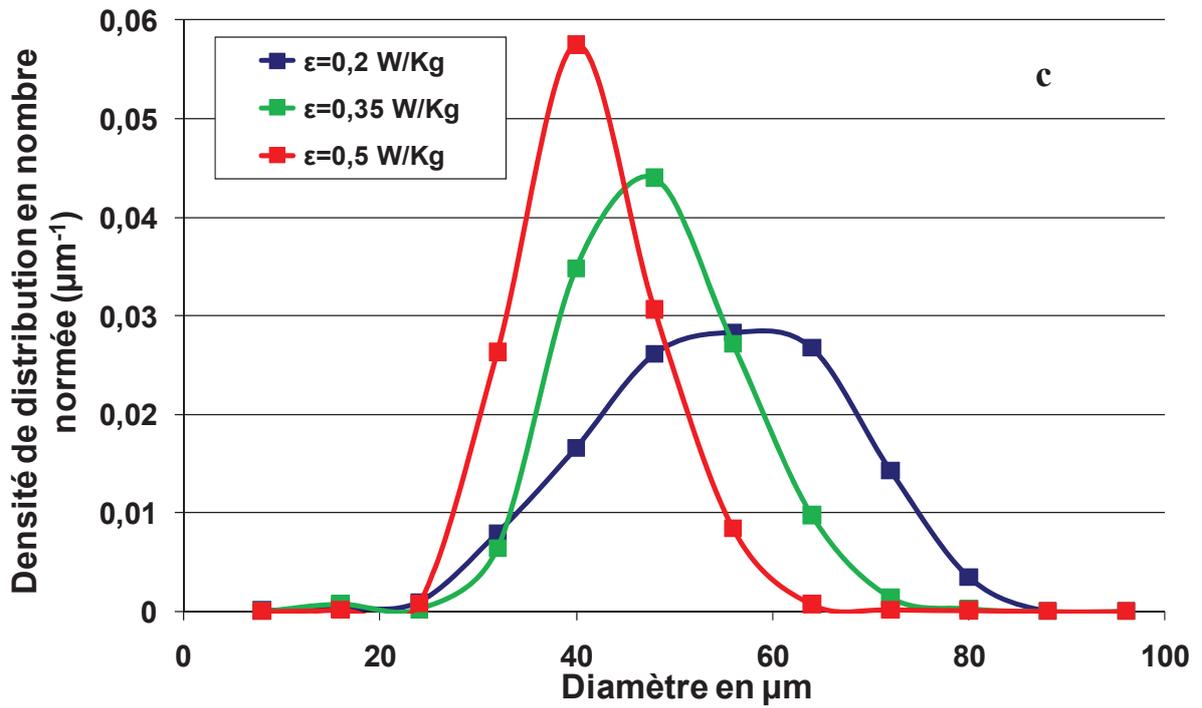
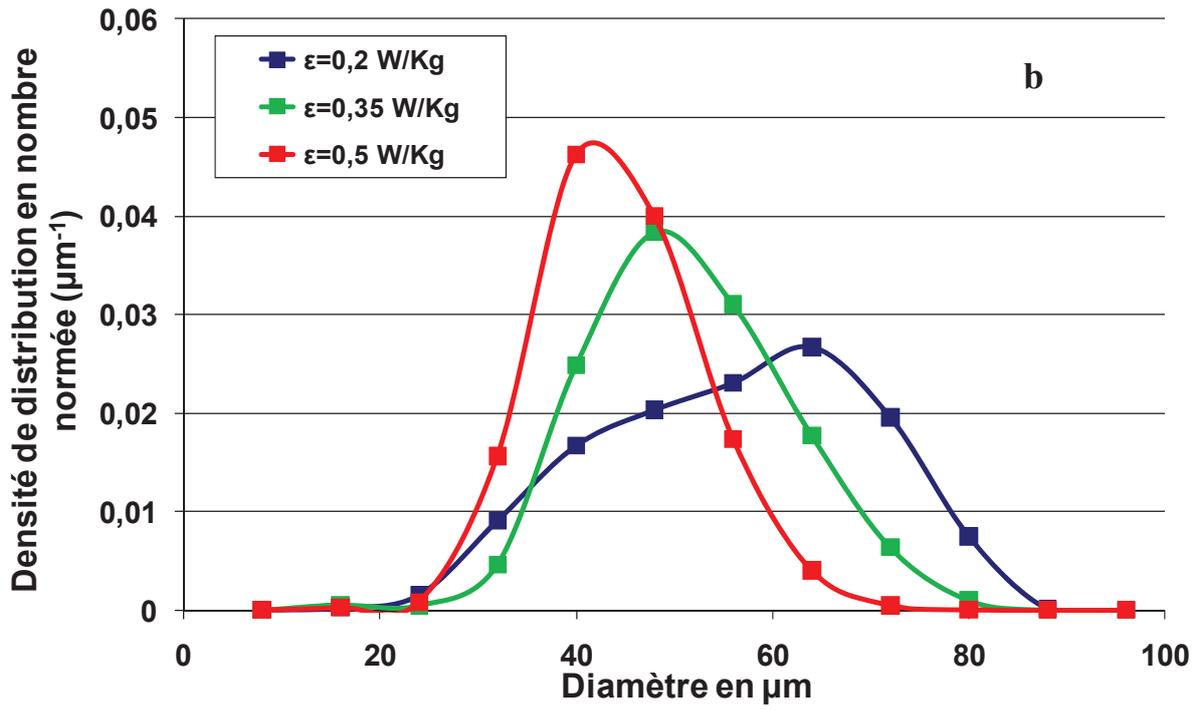
Figure C.6- Evolution temporelle de la densité de distribution en nombre normée en fonction du temps : cas de la turbine Rushton- $TA/EGDS=1$; (a) $0,5W.Kg^{-1}$ (AK38), (b) $0,75W.Kg^{-1}$ (AK39) et (c) $1W.Kg^{-1}$ (AK40)

Annexe D : Effet de la puissance spécifique sur la distribution en taille de gouttes

On expose dans cette annexe, pour le cas de la turbine Ruston, les graphes de comparaison des DTG à temps donné et un ratio TA/EGDS fixé mais pour différentes puissances spécifiques d'agitation.

D-1- Cas de l'hélice Mixel TT - ratio TA/EGDS=0,5





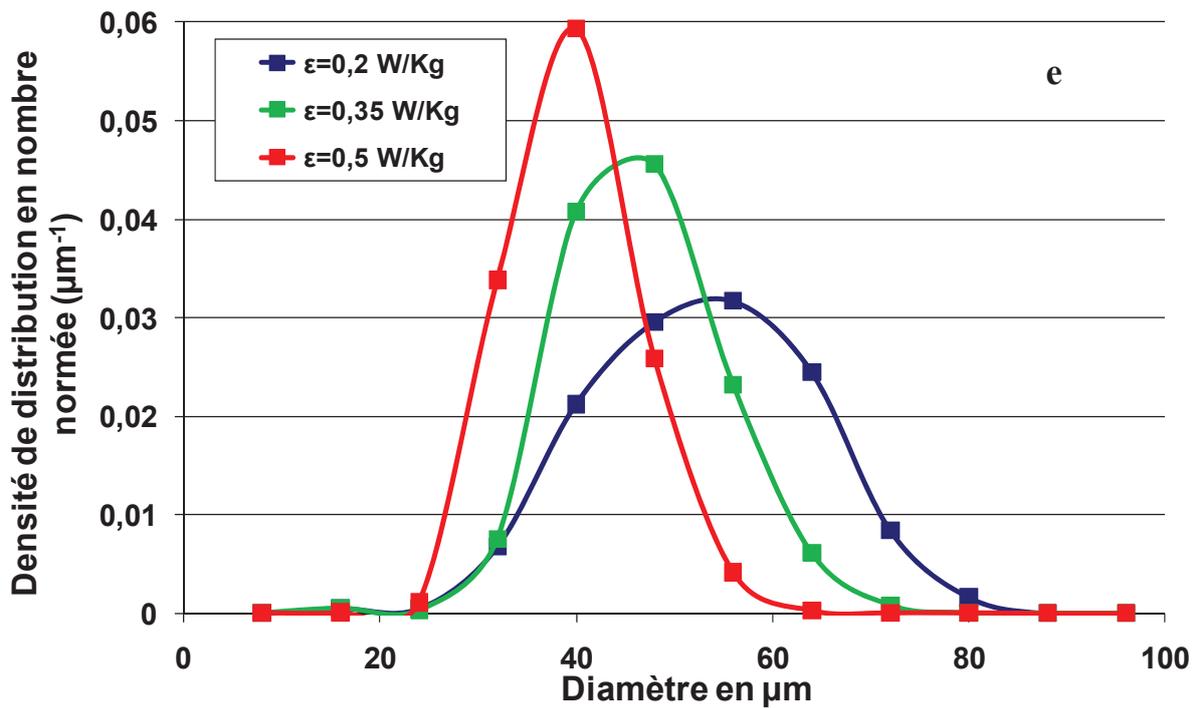
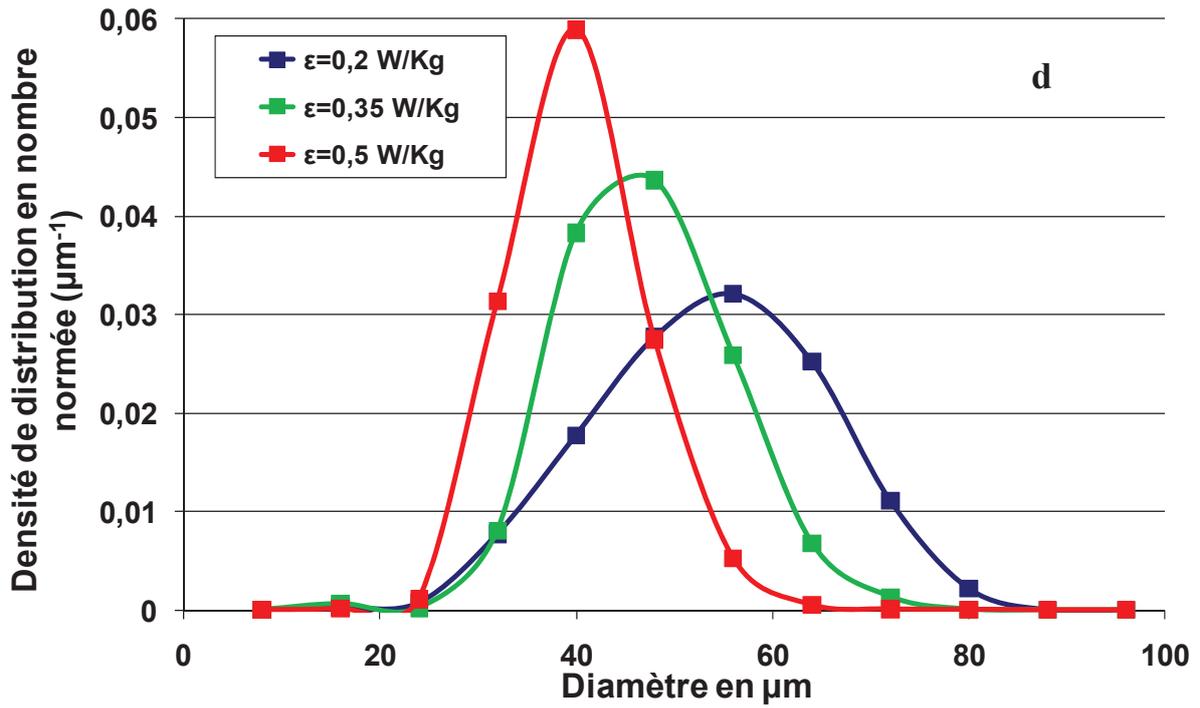
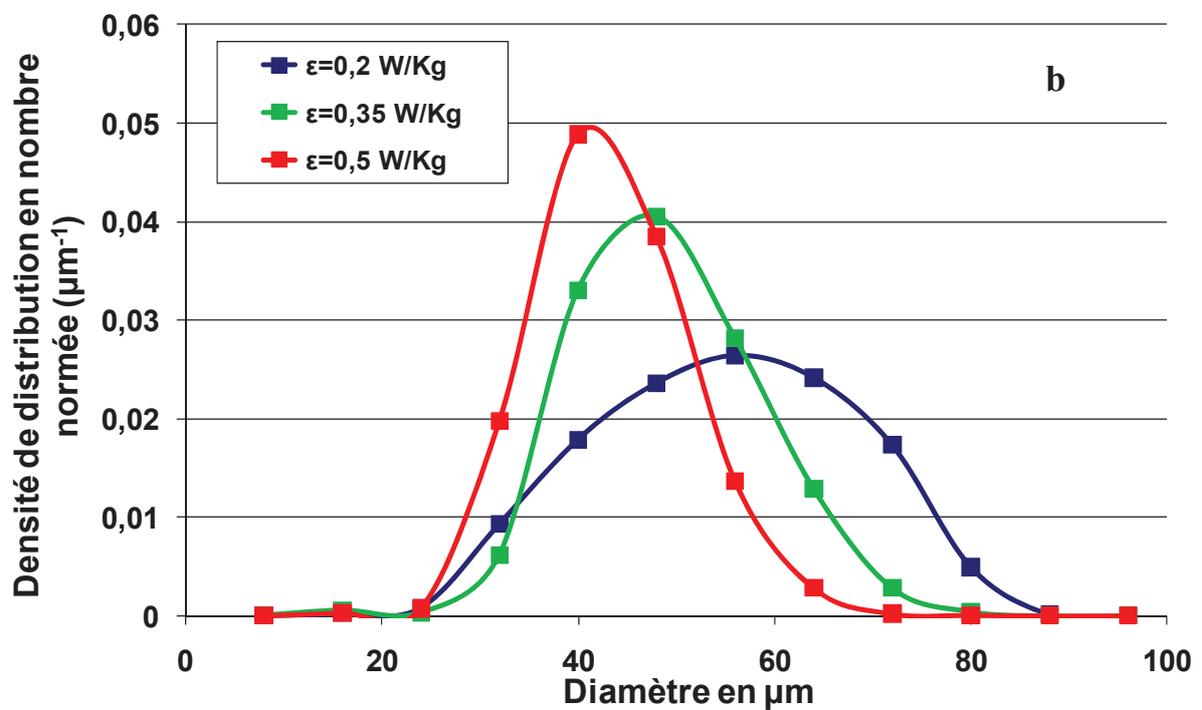
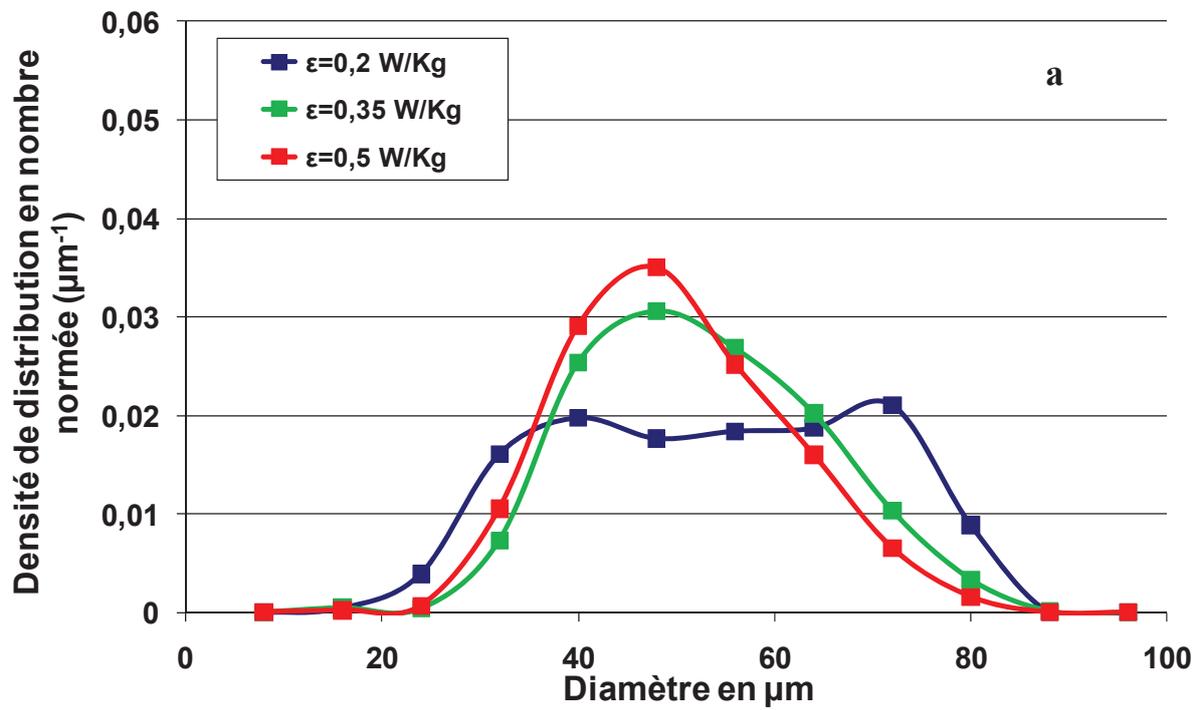


Figure D.1- Comparaison de la densité de distribution en nombre normée à (a) 10, (b) 40, (c) 80, (d) 100 et (e) 120 min d'émulsification pour les 3 puissances d'agitation 0,2 ; 0,35 et 0,5 $W.Kg^{-1}$: cas de l'hélice Mixel TT- $TA/EGDS=0,5$

D-2- Cas de l'hélice Mixel TT - ratio TA/EGDS=1



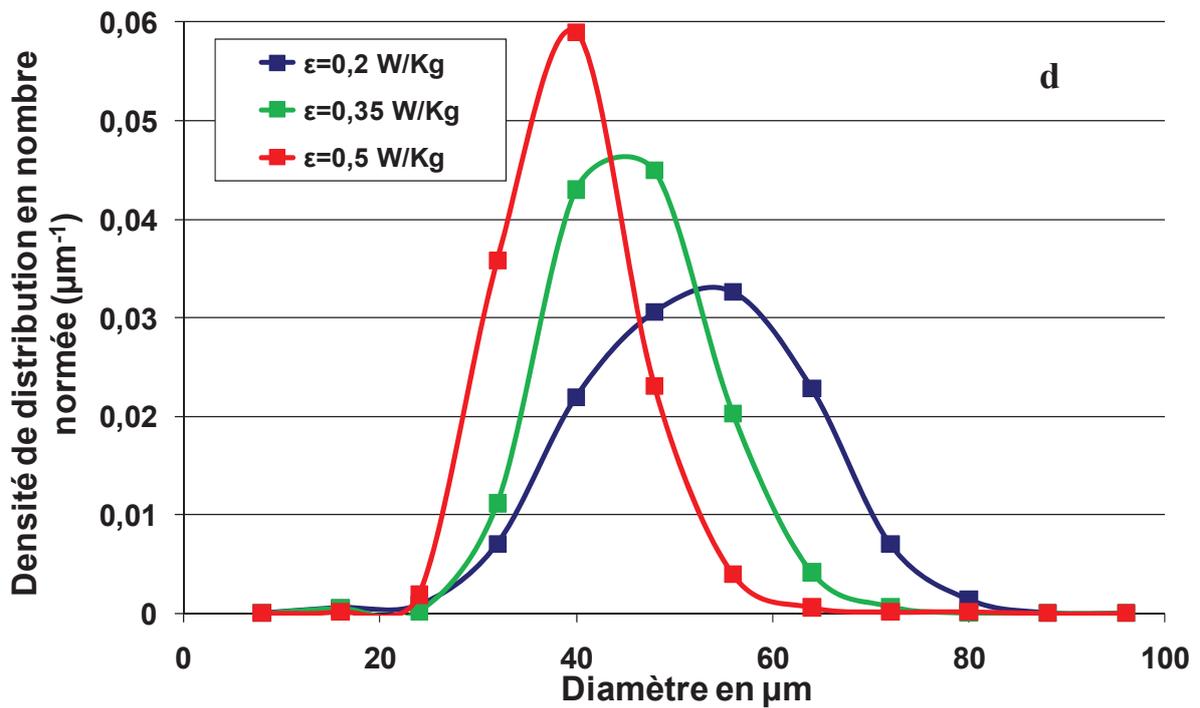
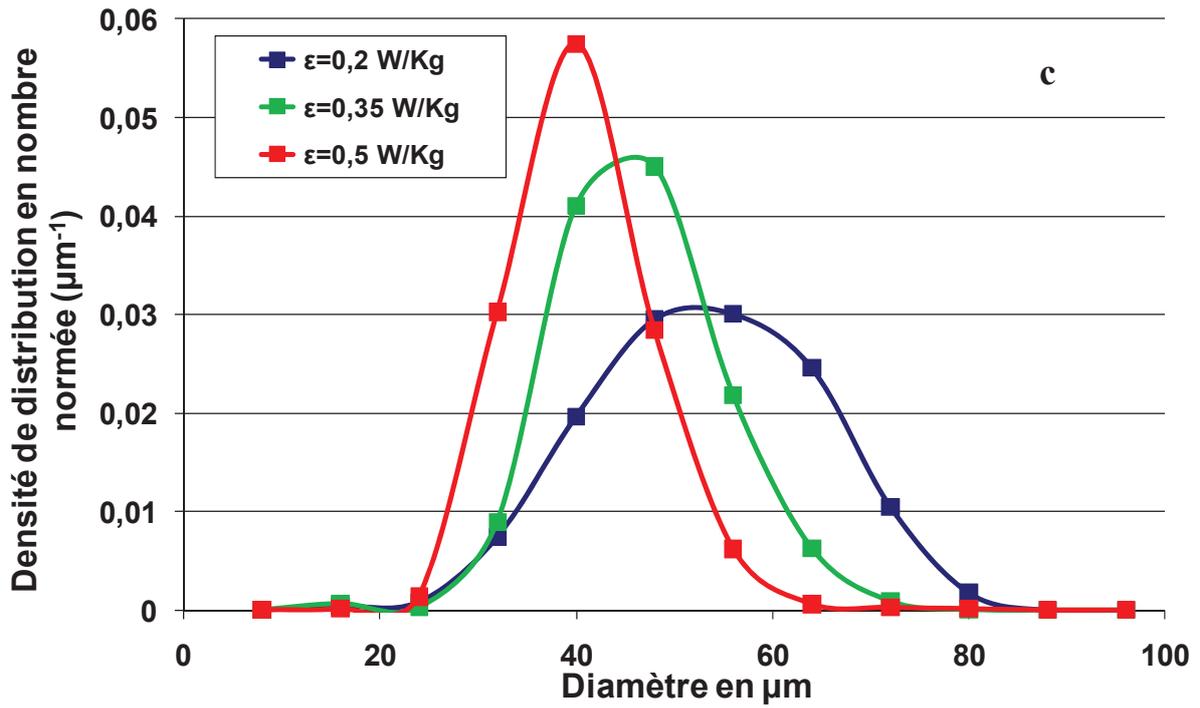
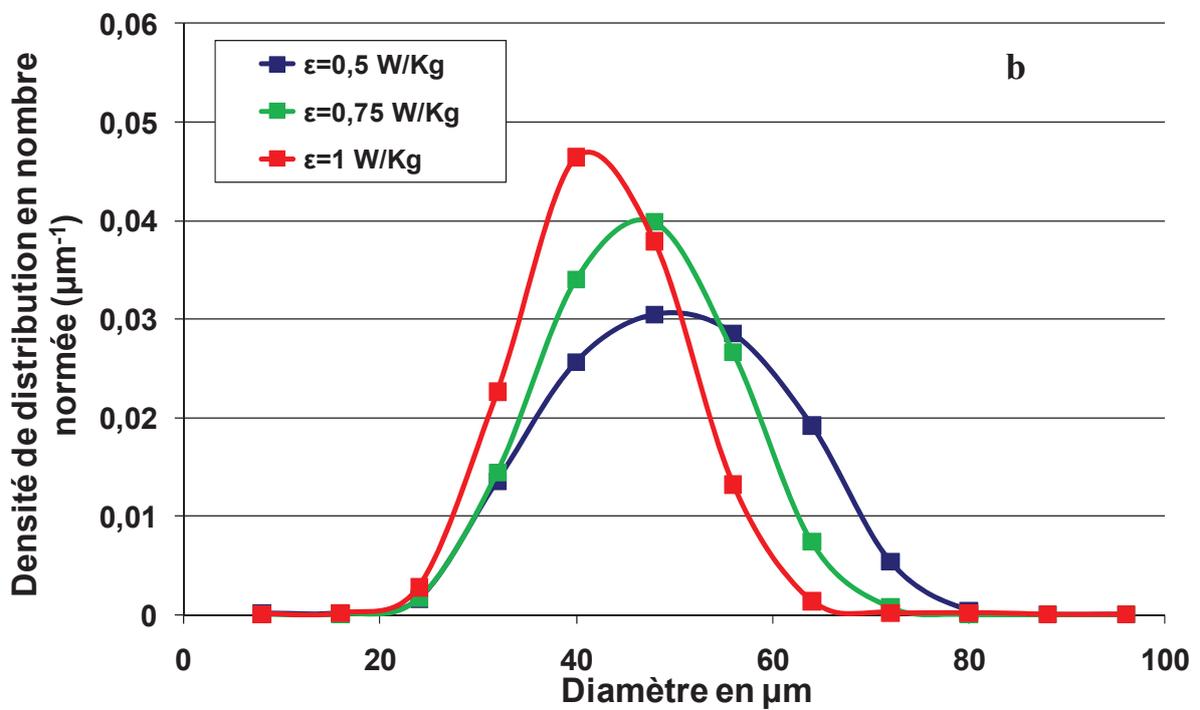
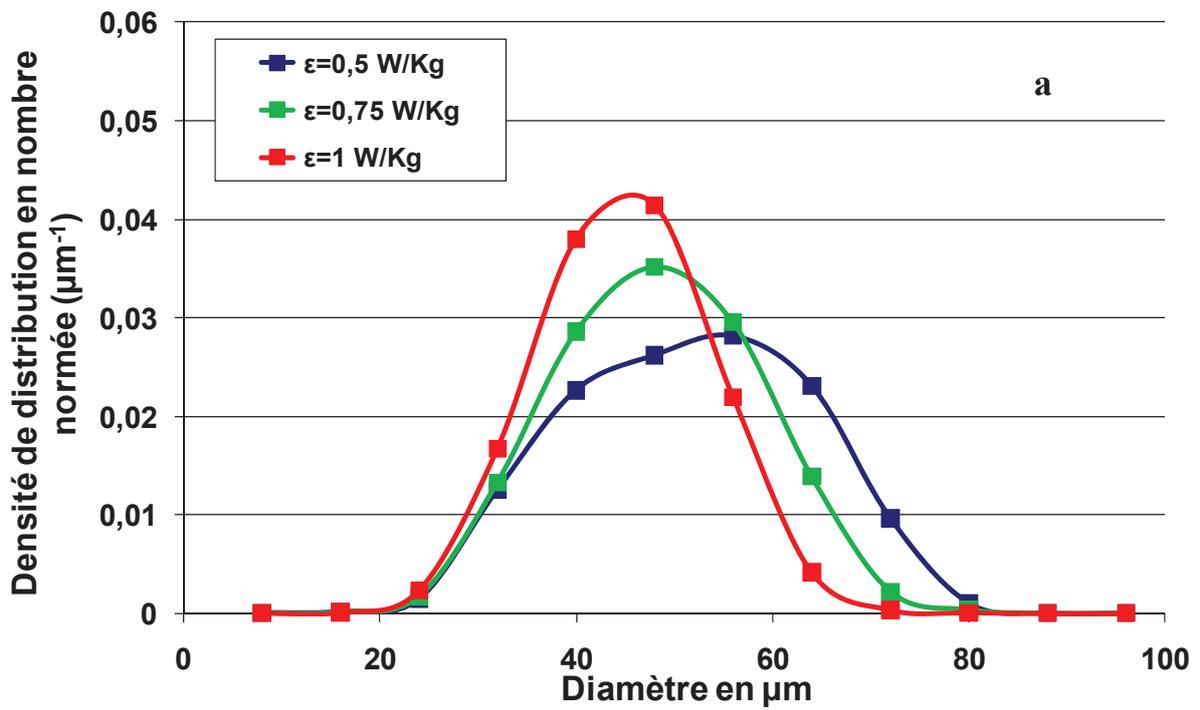


Figure D.2- Comparaison de la densité de distribution en nombre normée à (a) 10, (b) 40, (c) 80 et (d) 100 min d'émulsification pour les 3 puissances d'agitation 0,2 ; 0,35 et 0,5 W.Kg⁻¹: cas de l'hélice Mixel TT- TA/EGDS=1

D-3- Cas de la turbine Rushton - ratio TA/EGDS=0,5



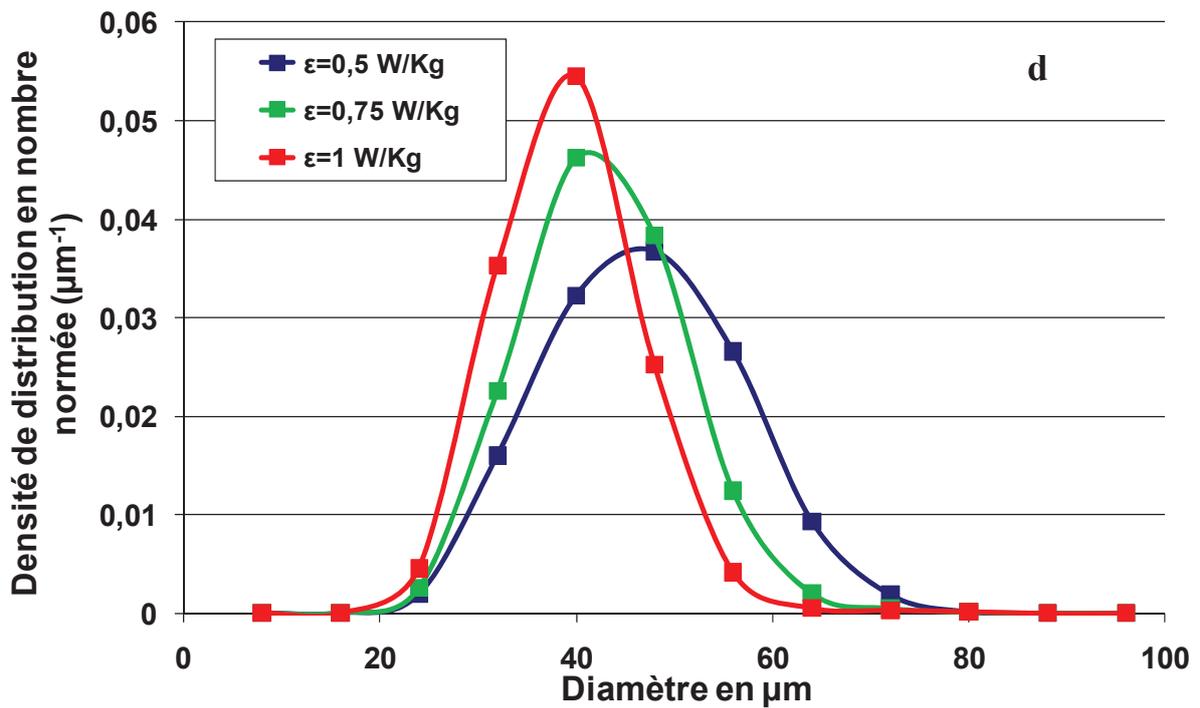
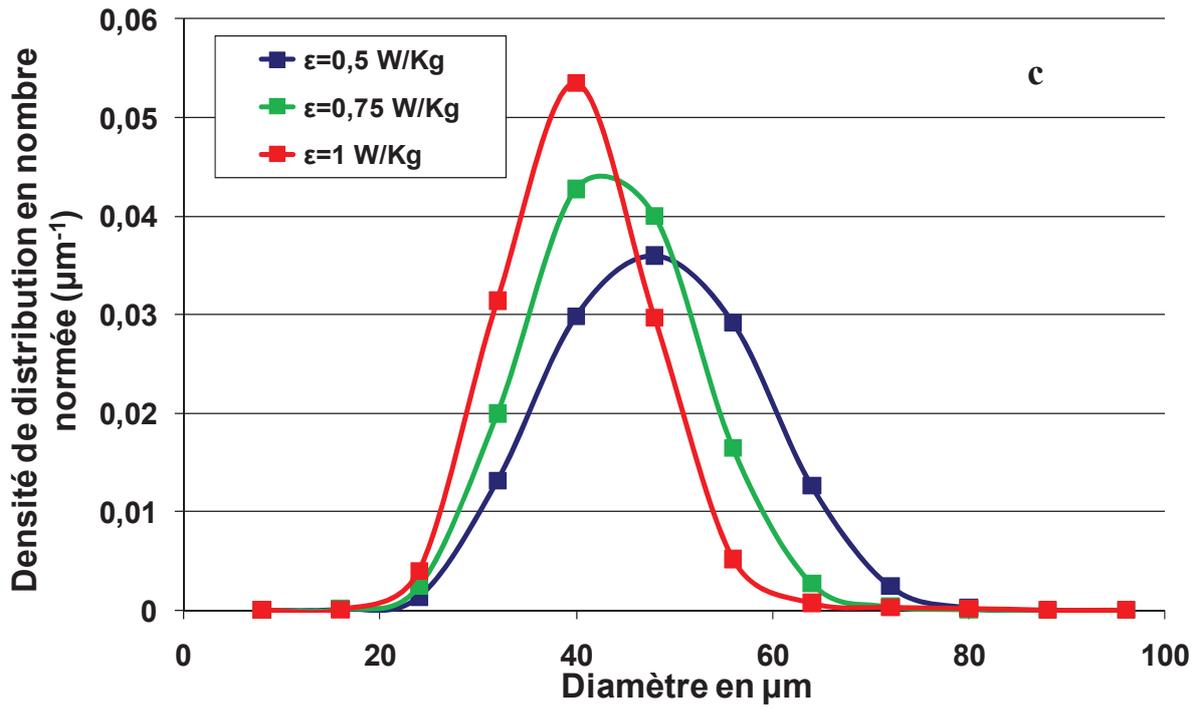
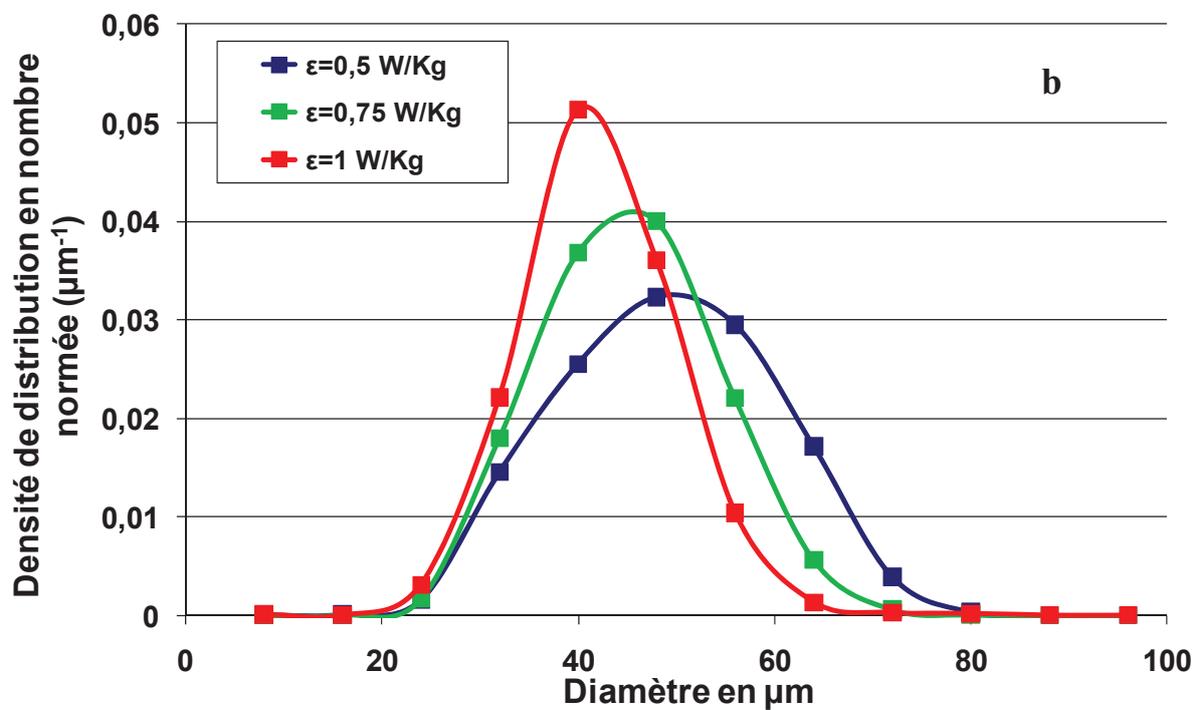
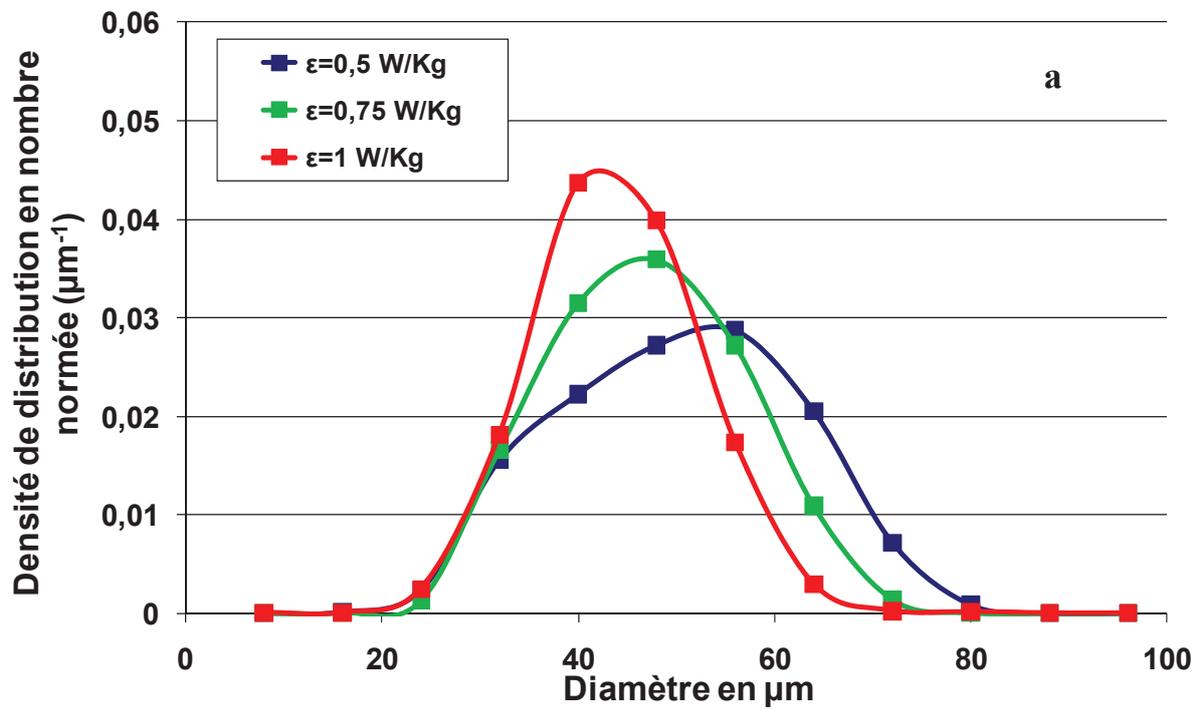
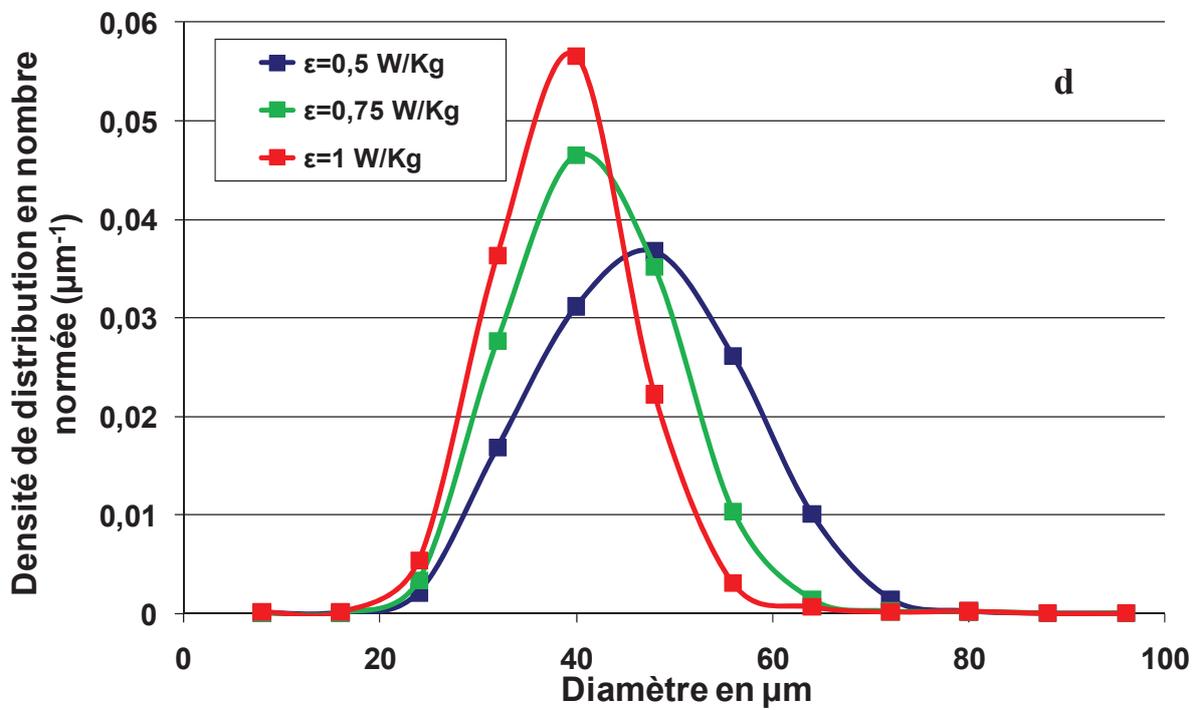
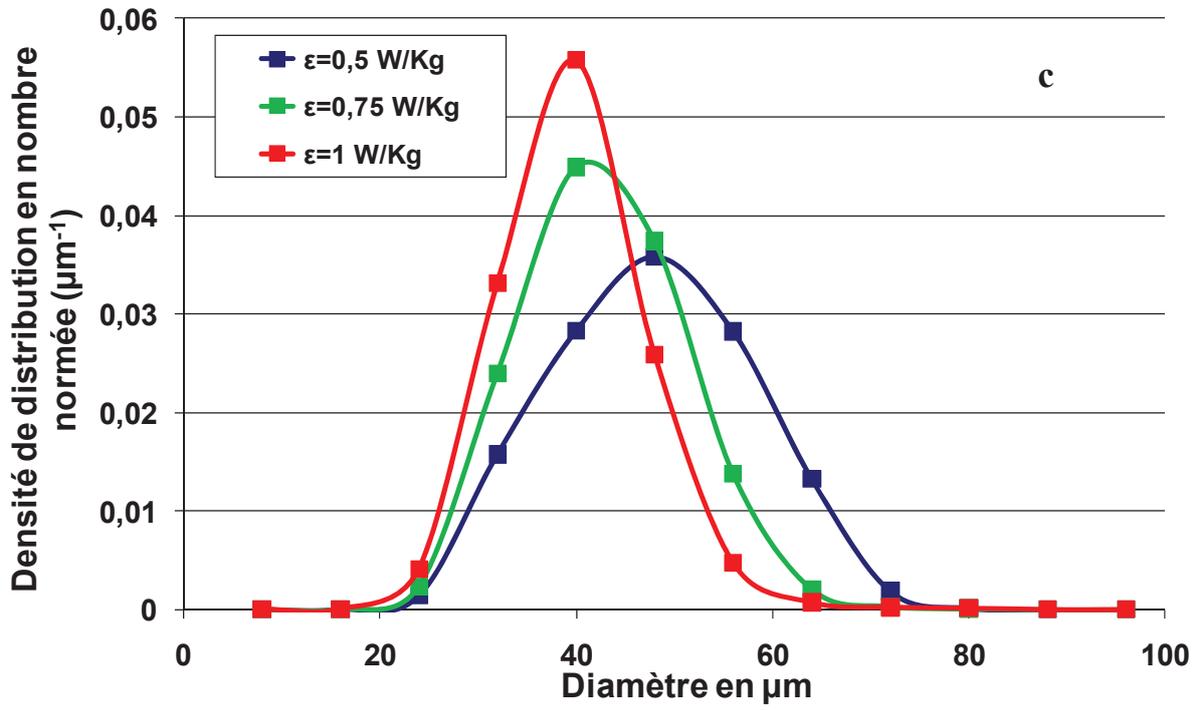


Figure D.3- Comparaison de la densité de distribution en nombre normée à (a) 40, (b) 80, (c) 180 et (d) 250 min d'émulsification pour les 3 puissances d'agitation 0,5 ; 0,75 et 1 W.Kg⁻¹: cas de la turbine Rushton TA/EGDS=0,5

D-4- Cas de la turbine Rushton - ratio TA/EGDS=1





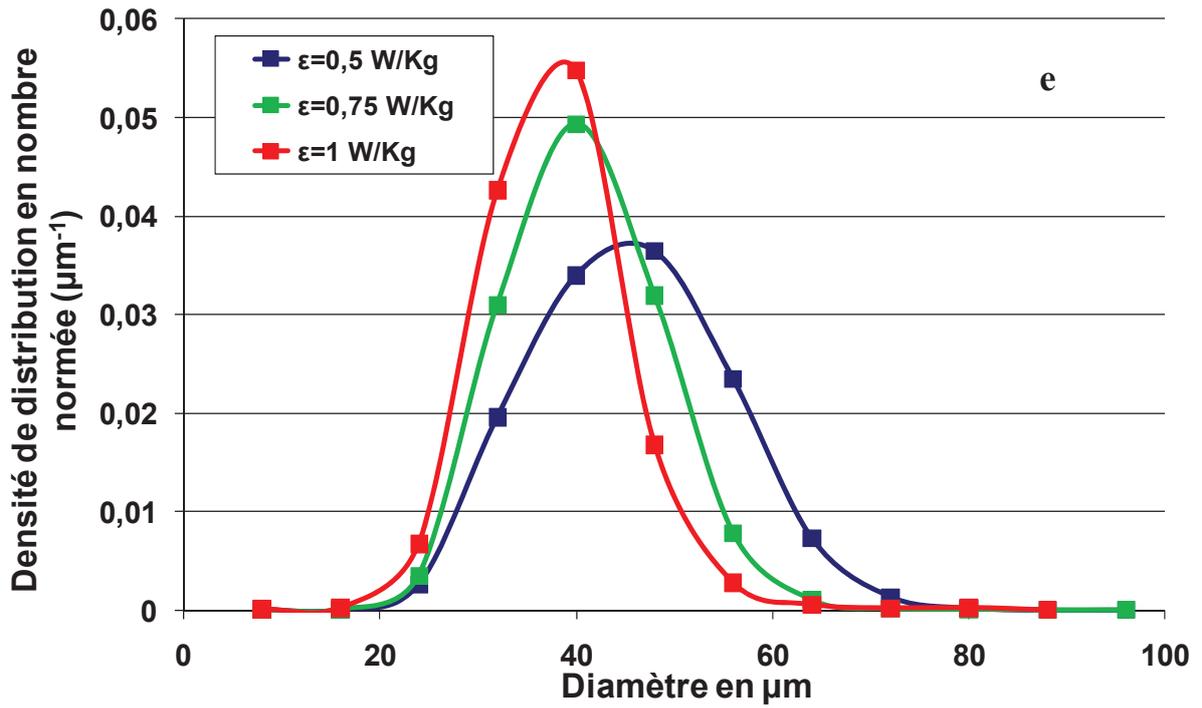
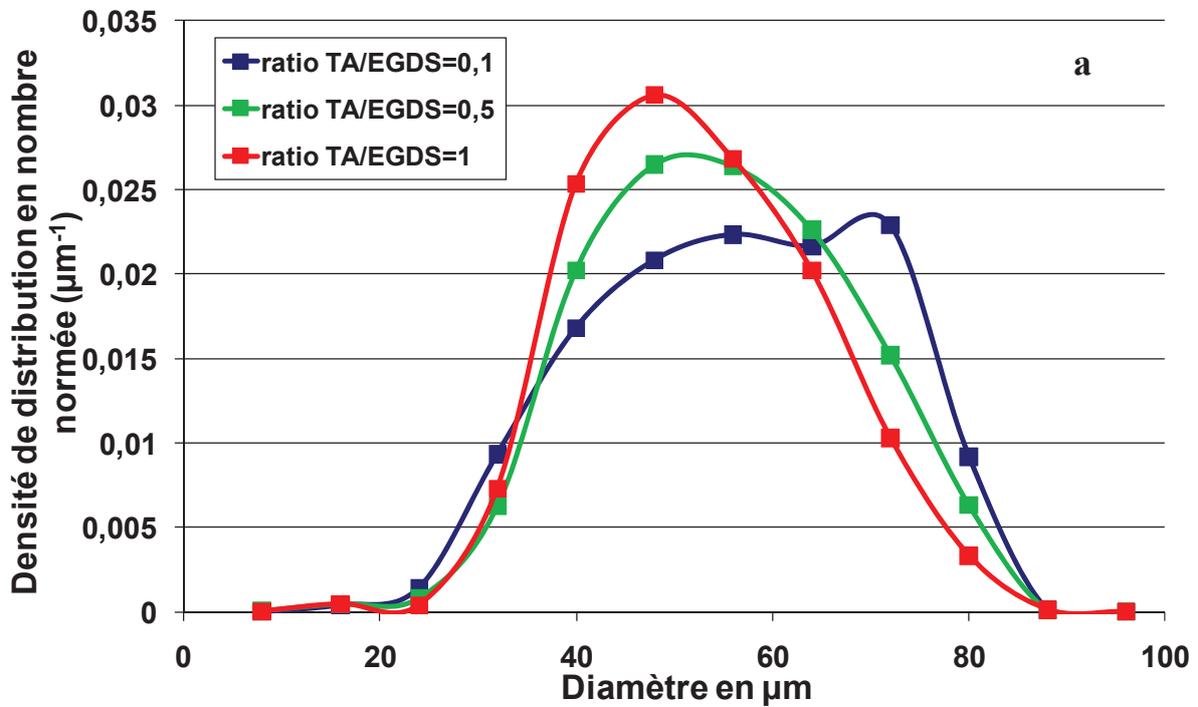


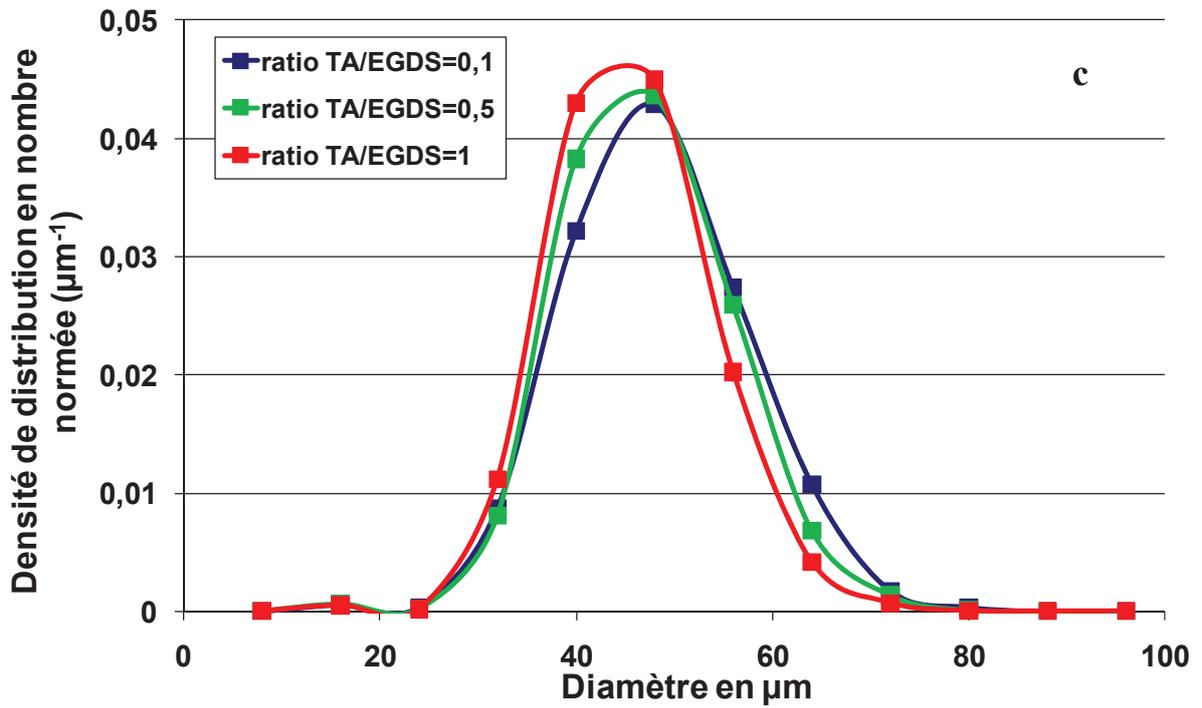
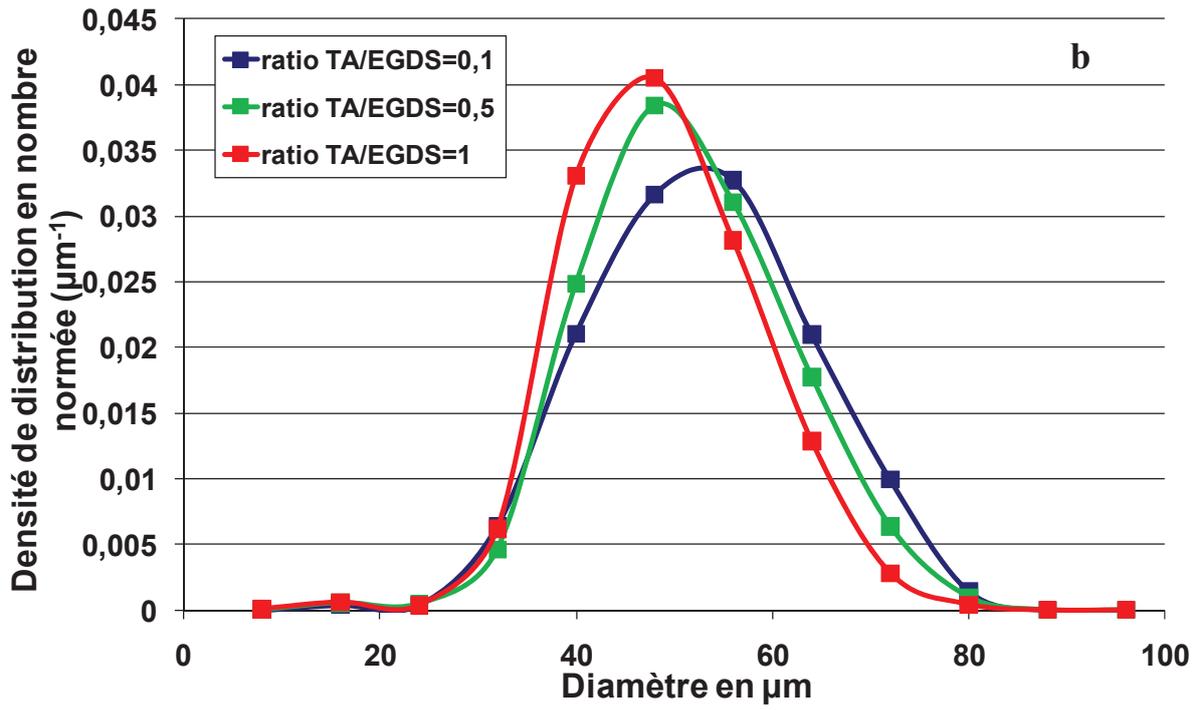
Figure D.4- Comparaison de la densité de distribution en nombre normée à (a) 40, (b) 80, (c) 180, (d) 250 et (e) 360 min d'émulsification pour les 3 puissances d'agitation 0,5 ; 0,75 et 1 $W.Kg^{-1}$: cas de la turbine Rushton TA/EGDS=1

Annexe E : Effet du ratio TA/EGDS sur la distribution en taille de gouttes

On regroupe dans cette annexe pour les deux mobiles d'agitation des graphes de comparaison des DTG pour différents ratios TA/EGDS à durée d'émulsification fixée et pour une puissance spécifique d'agitation identique.

E-1- Cas de l'hélice Mixel TT : $\varepsilon = 0,35 \text{ W.Kg}^{-1}$





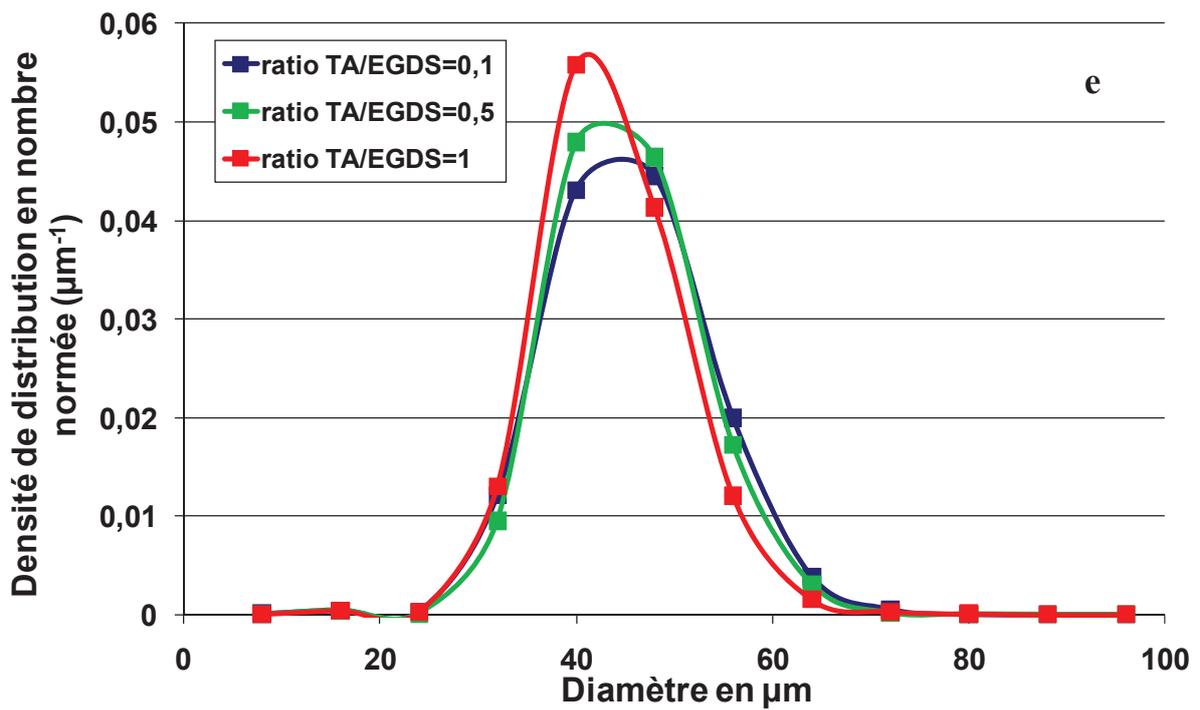
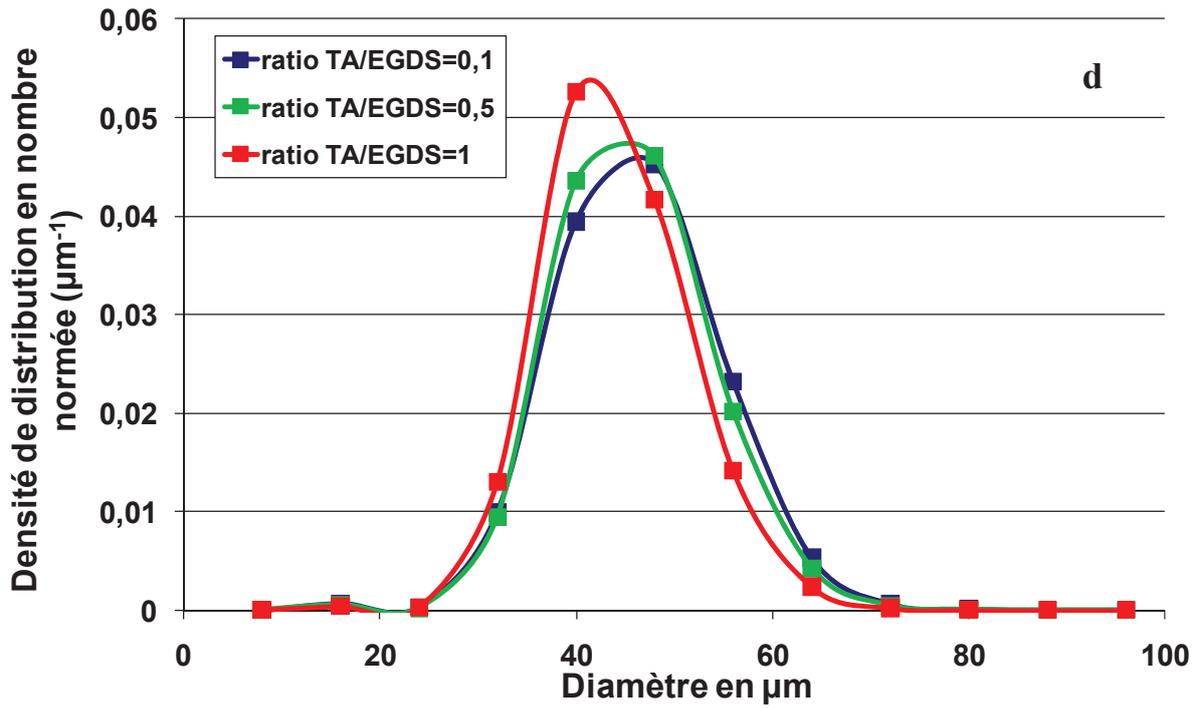
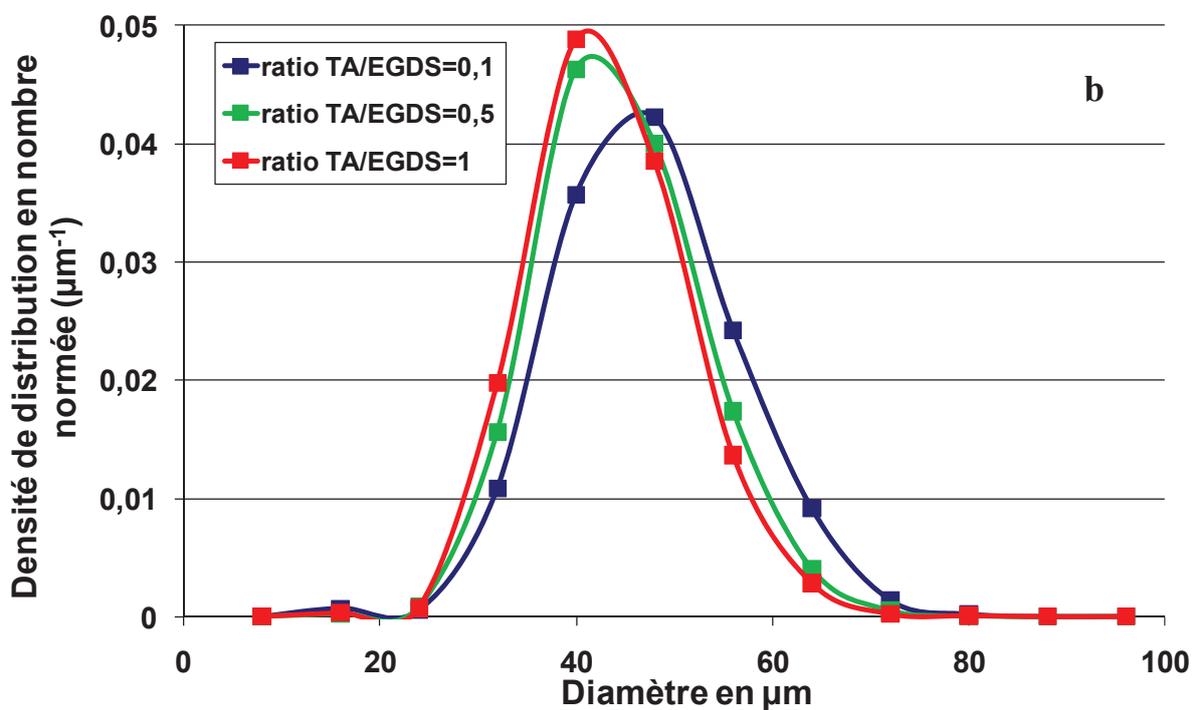
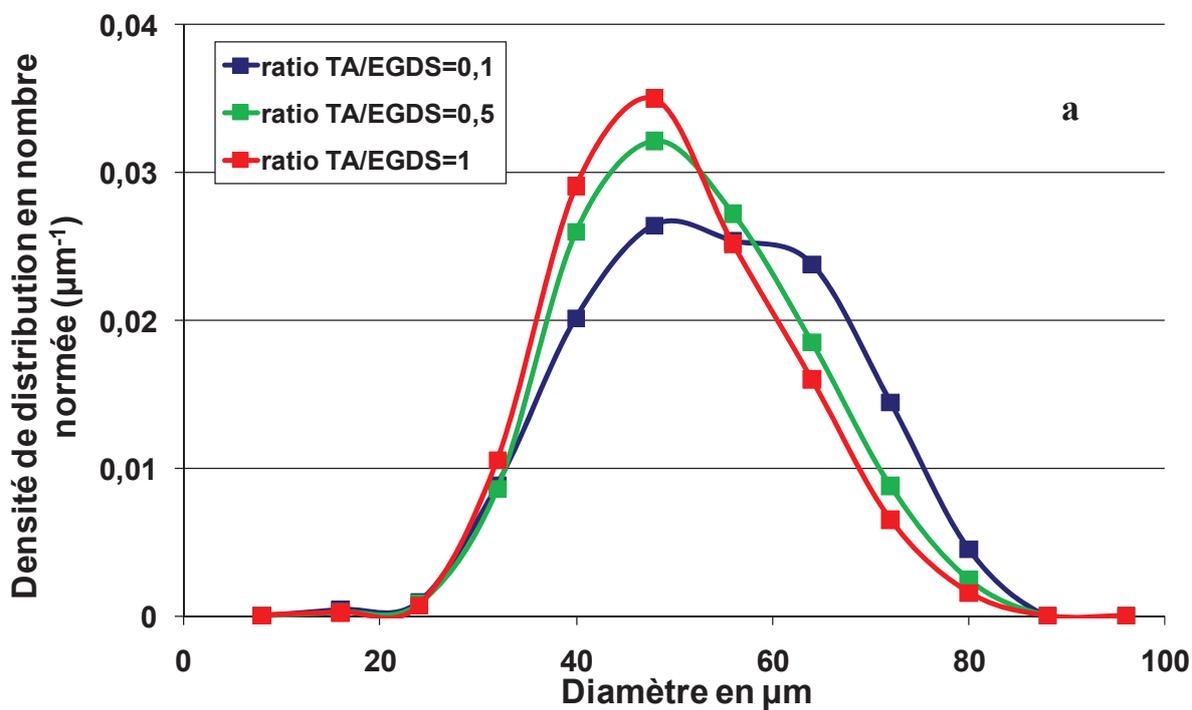


Figure E.1 - Comparaison de la densité de distribution en nombre normée à (a) 10, (b) 40, (c) 100, (d) 150 et (e) 180 min d'émulsification pour les 3 ratios TA/EGDS : cas de l'hélice Mixel TT - 0,35 W.Kg⁻¹

E-2 Cas de l'hélice Mixel TT : $\varepsilon = 0,50 \text{ W.Kg}^{-1}$



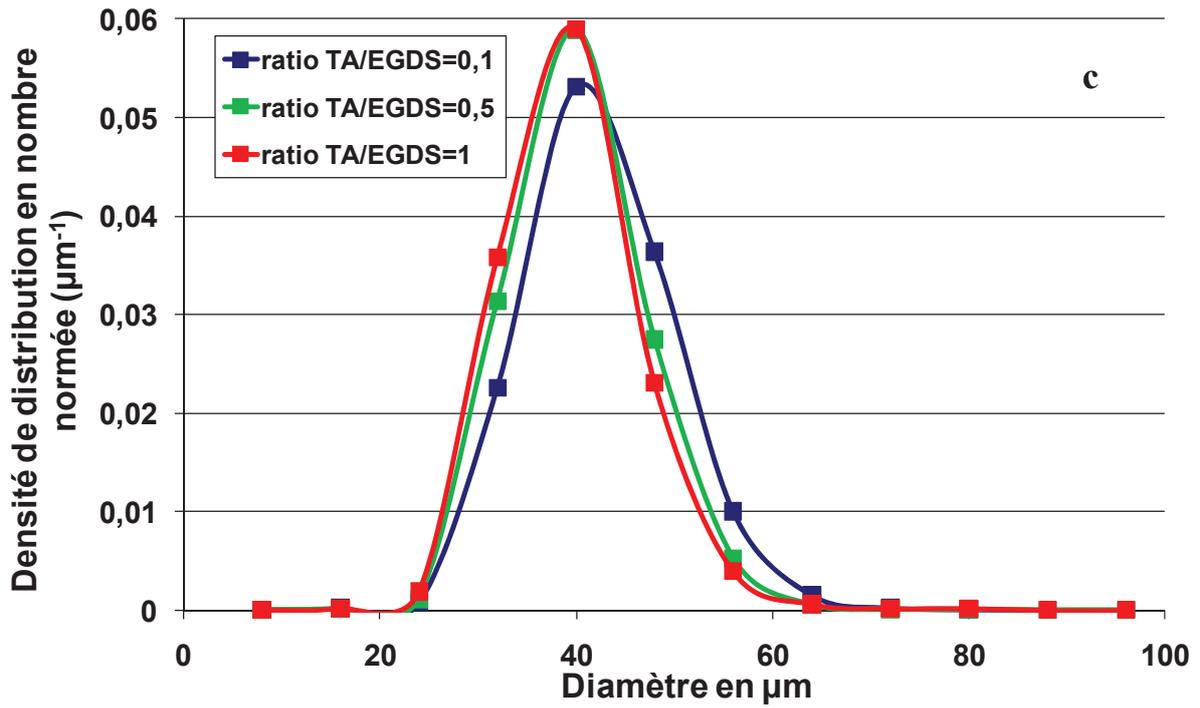
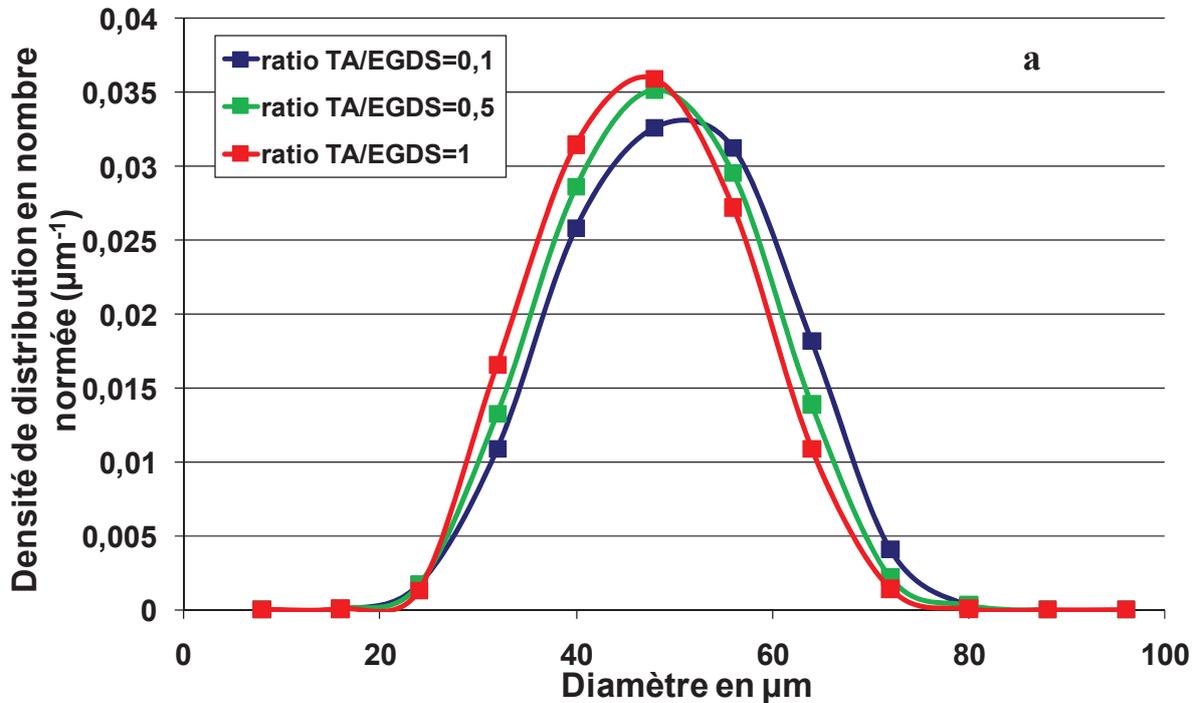
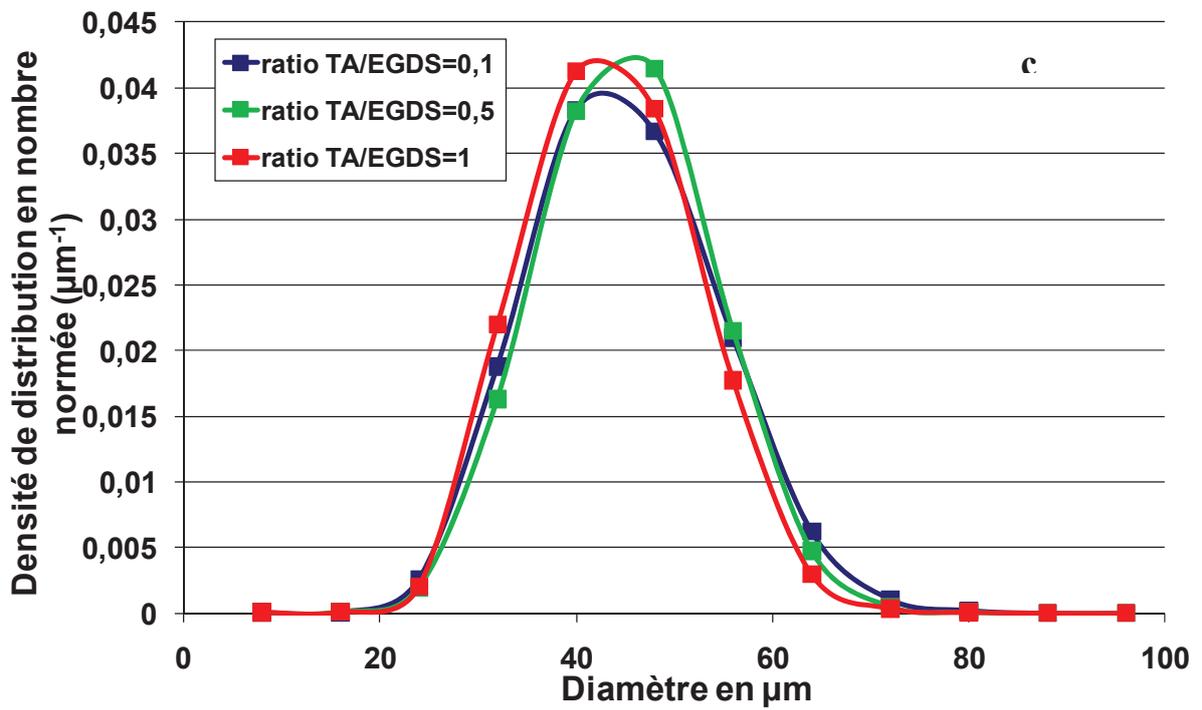
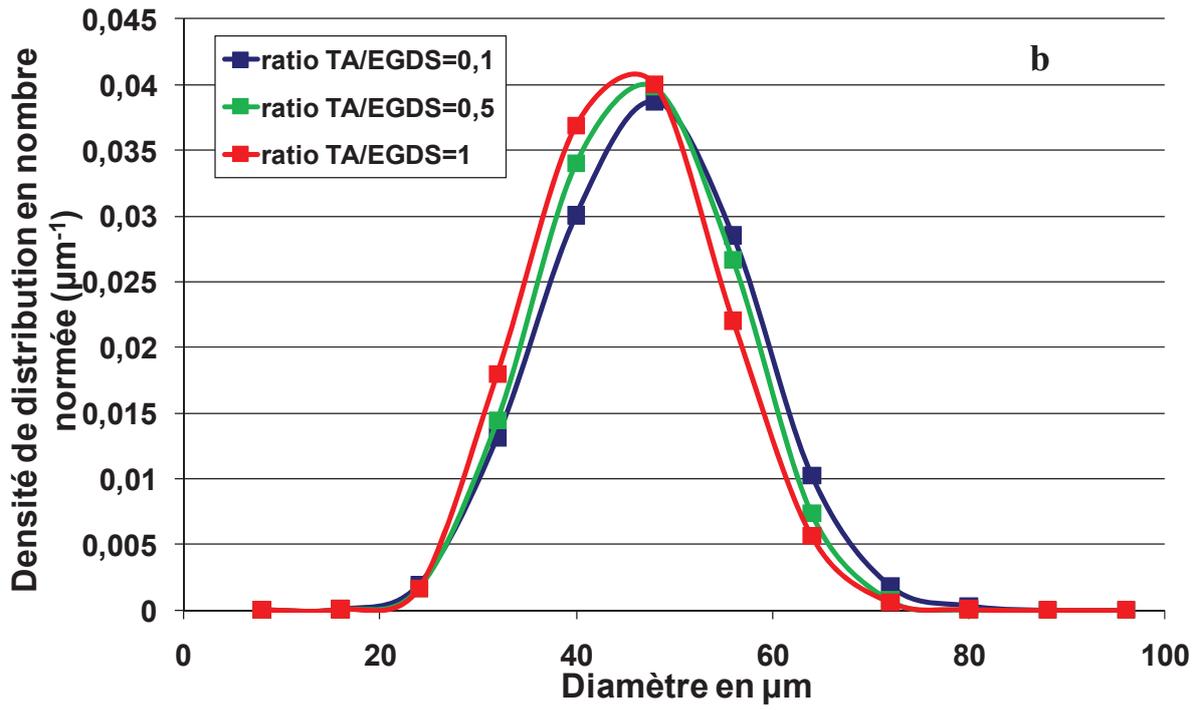


Figure E.2- Comparaison de la densité de distribution en nombre normée à (a) 10, (b) 40 et (c) 100 min d'émulsification pour les 3 ratios TA/EGDS : cas de l'hélice Mixel TT-0,5 W.Kg⁻¹

E-3- Cas de la turbine Rushton : $\epsilon = 0,75 \text{ W.Kg}^{-1}$





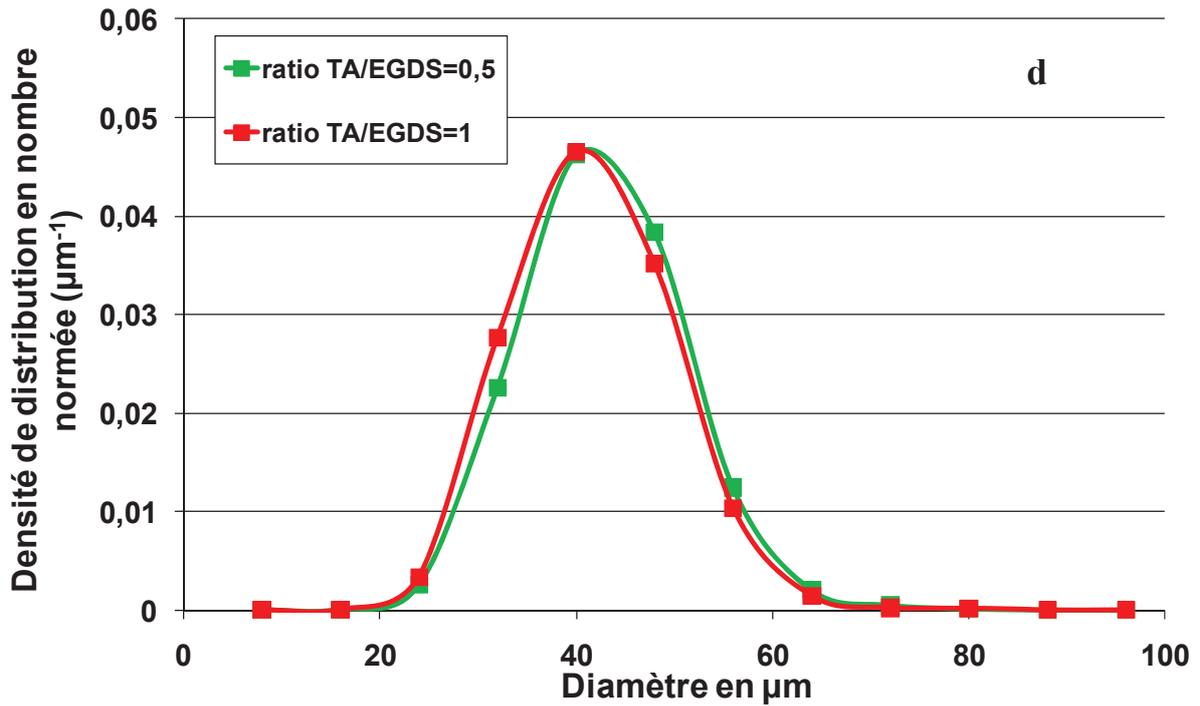
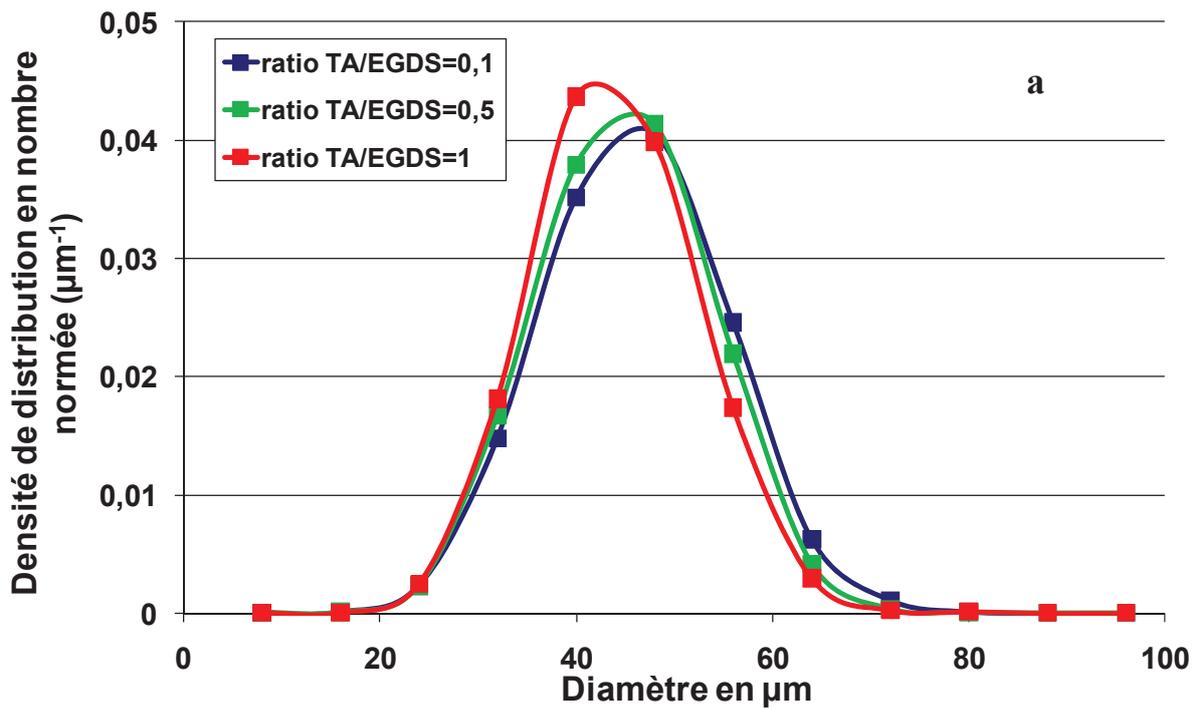
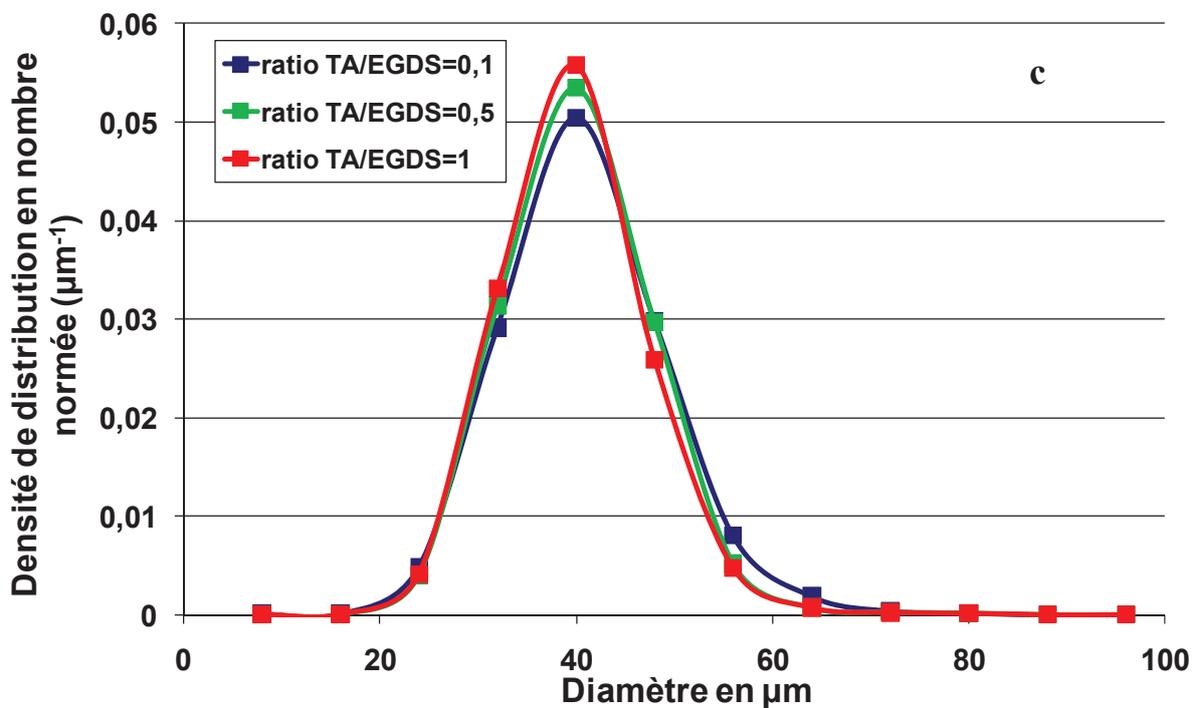
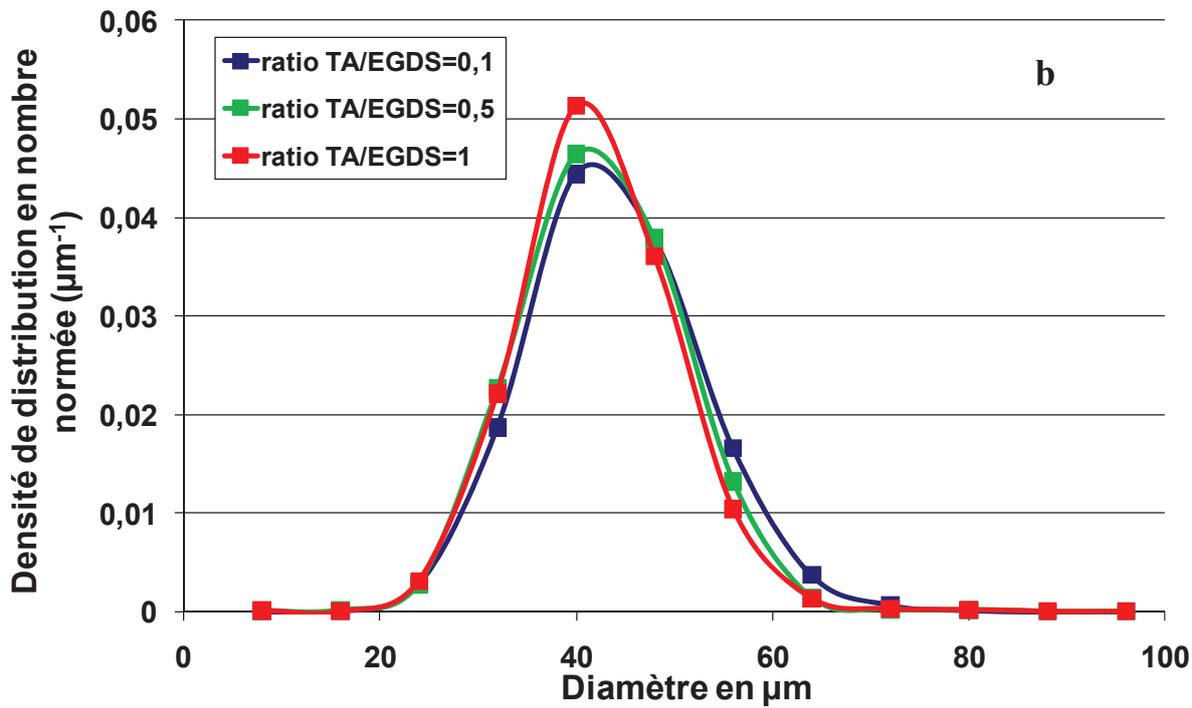


Figure E.3- Comparaison de la densité de distribution en nombre normée à (a) 40, (b) 80, (c) 180 et (d) 250 min d'émulsification pour les 3 ratios TA/EGDS : cas de la turbine Rushton - $0,75 \text{ W.Kg}^{-1}$

E-4- Cas de la turbine Rushton : $\varepsilon = 1 \text{ W.Kg}^{-1}$





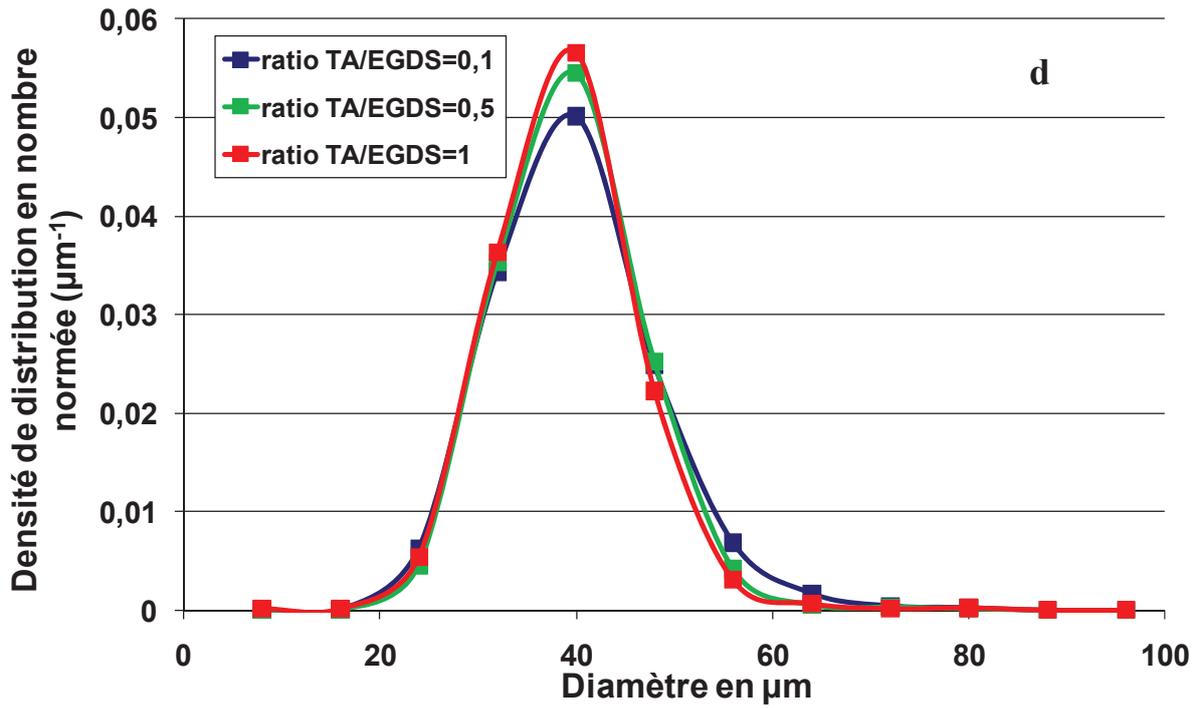


Figure E.4- Comparaison de la densité de distribution en nombre normée à (a) 40, (b) 80, (c) 180 et (d) 250 min d'émulsification pour les 3 ratios TA/EGDS : cas de la turbine Rushton - 1W.Kg^{-1}

Annexe F : comparatif de l'évolution de la DTG et DTC pour les essais AK68 et AK70

On regroupe dans cette annexe les distributions en taille de gouttes (DTG) et de particules (DTP) pour les essais de référence AK68 et AK70 pour différentes température de refroidissement ; ainsi que l'évolution de la fraction cristallisée totale.

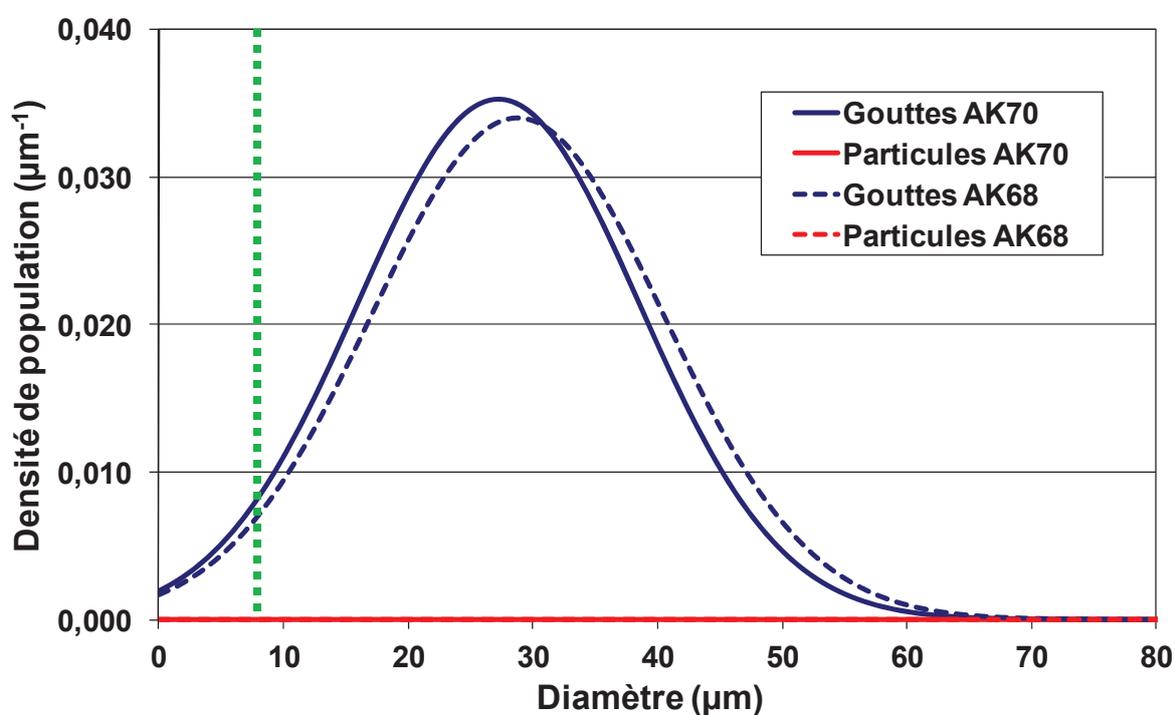


Figure F.1- DTG et DTP à $T = 55^{\circ}\text{C}$

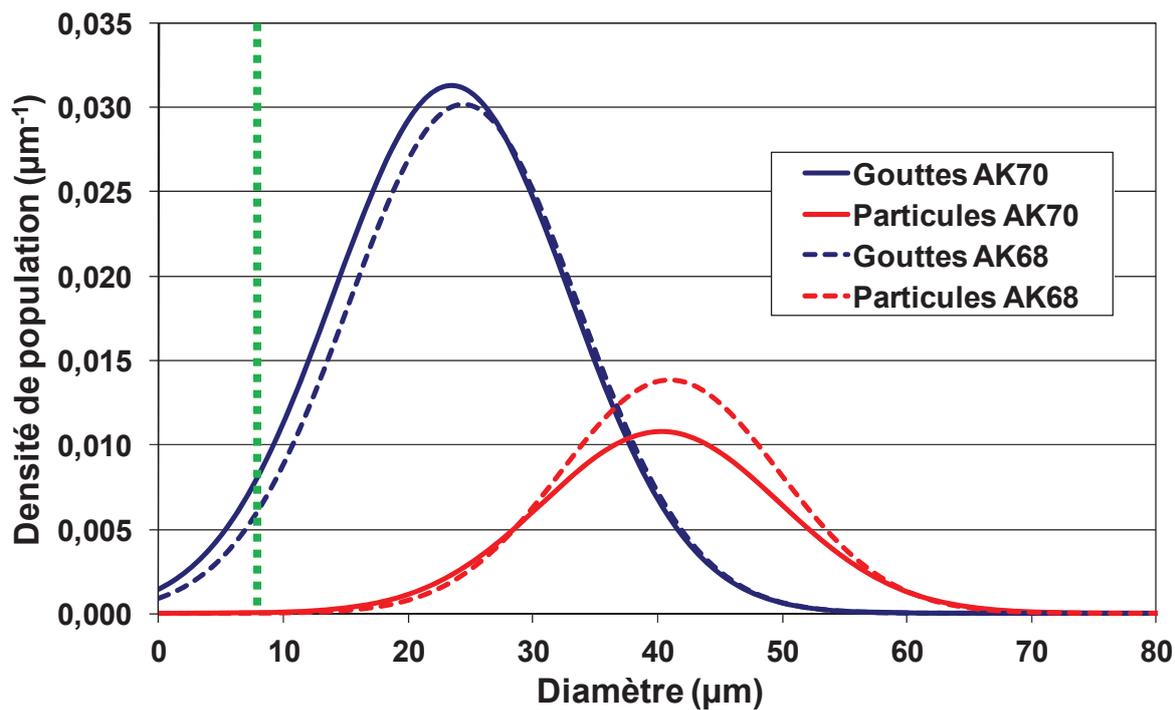


Figure F.2- DTG et DTP à $T = 52,5^{\circ}\text{C}$

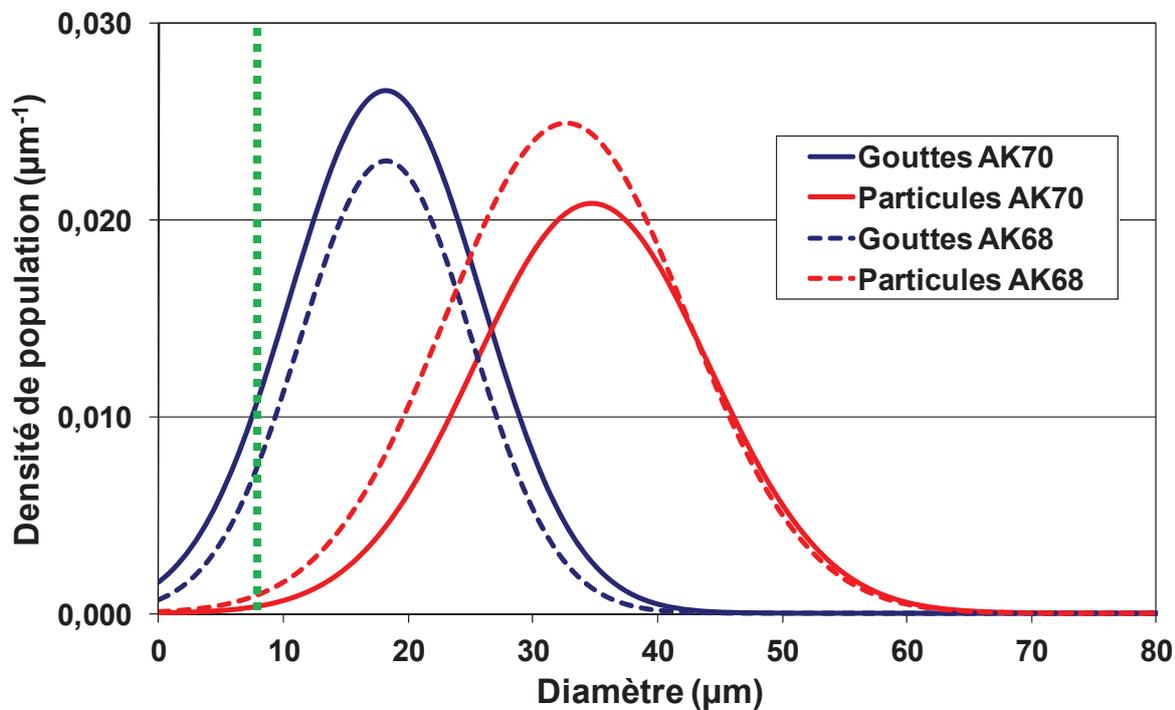


Figure F.3- DTG et DTP à $T = 50^{\circ}\text{C}$

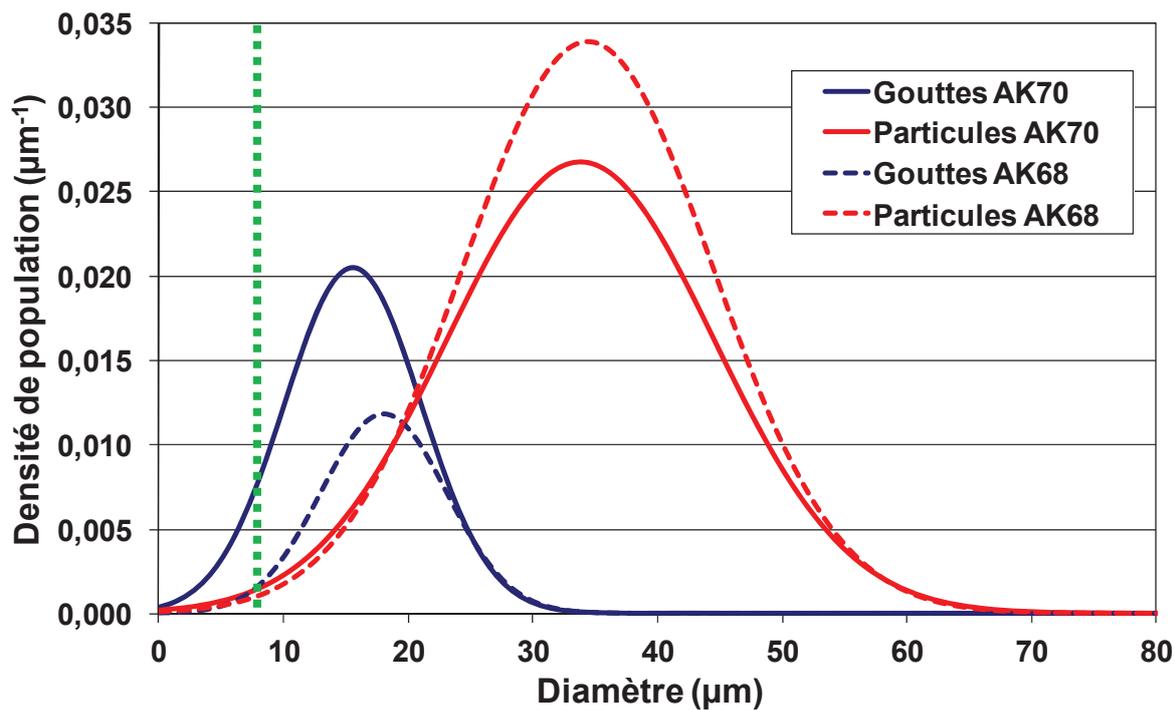


Figure F.4- DTG et DTP à $T = 45^{\circ}\text{C}$

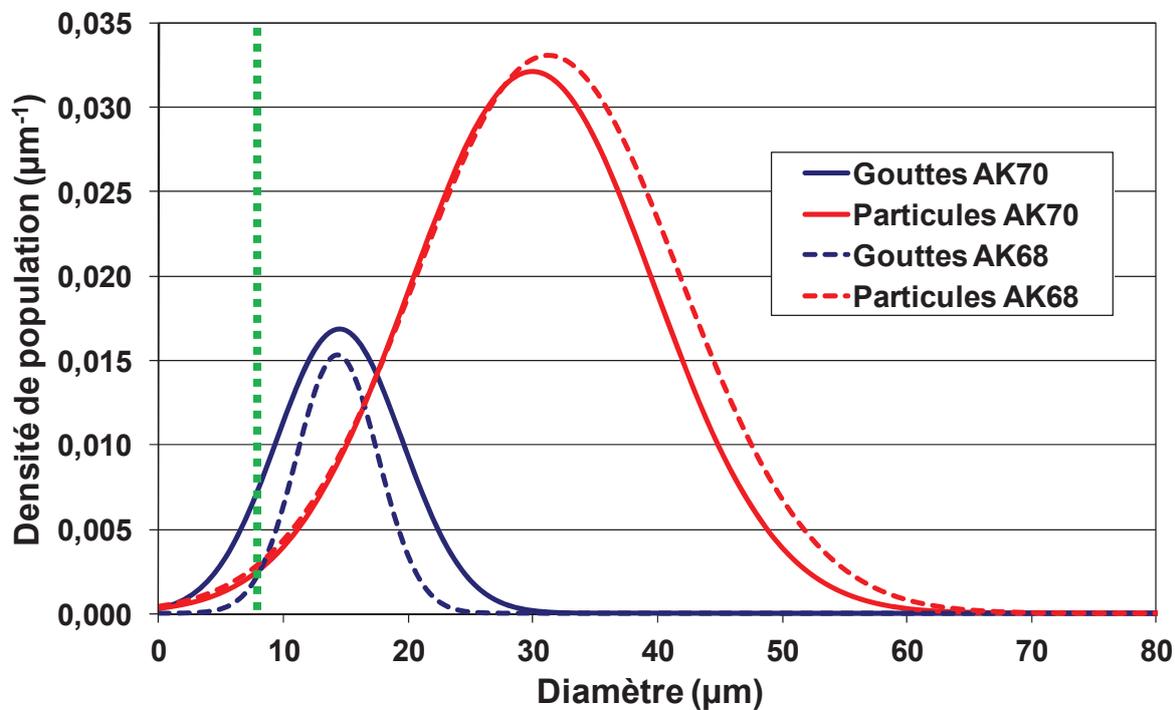


Figure F.5- DTG et DTP à $T = 40^{\circ}\text{C}$

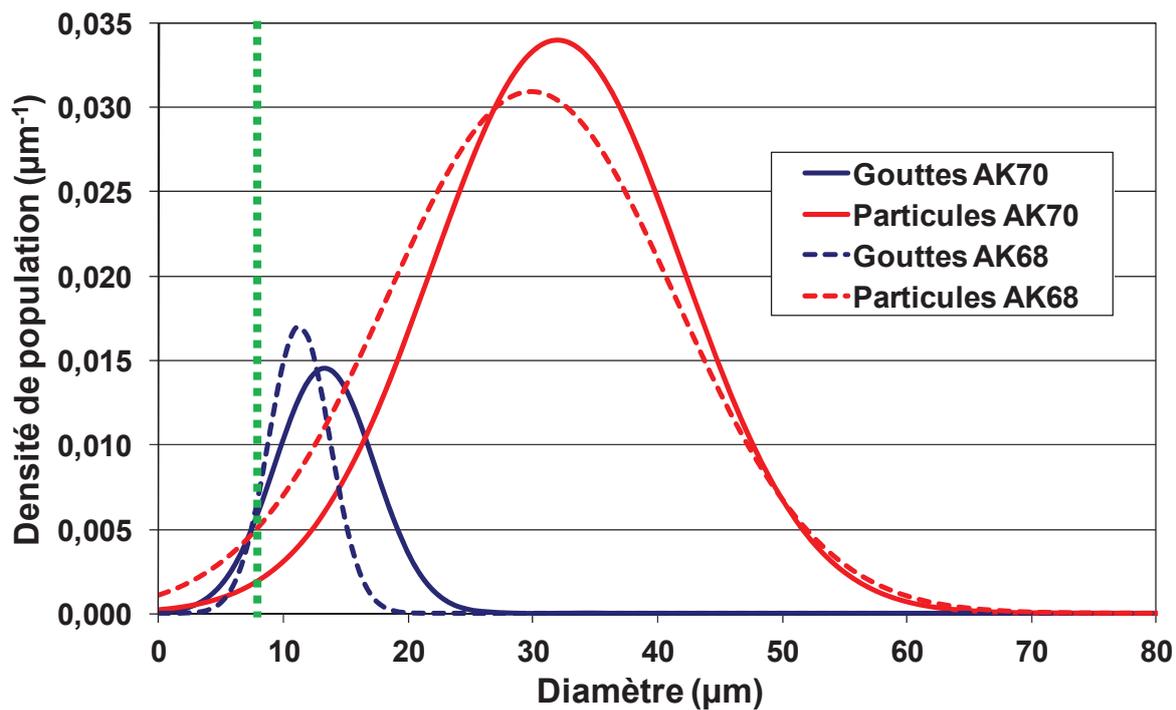


Figure F.6- DTG et DTP à $T = 35^{\circ}\text{C}$

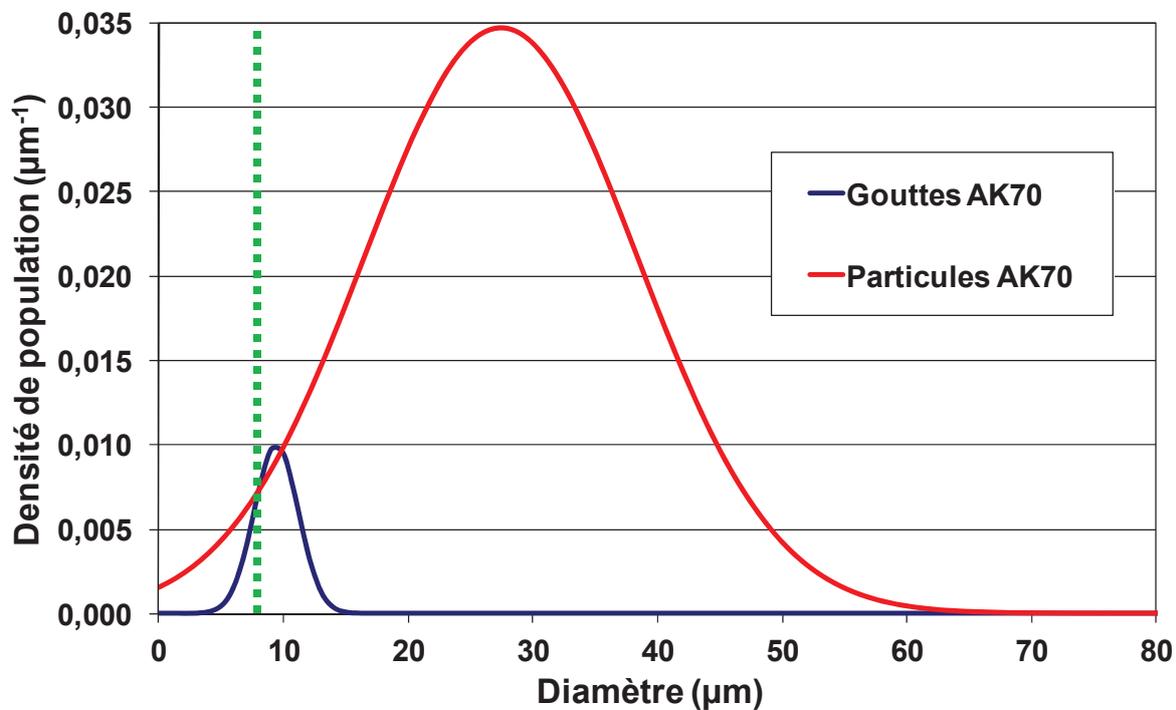


Figure F.7- DTG et DTP à $T = 30^{\circ}\text{C}$

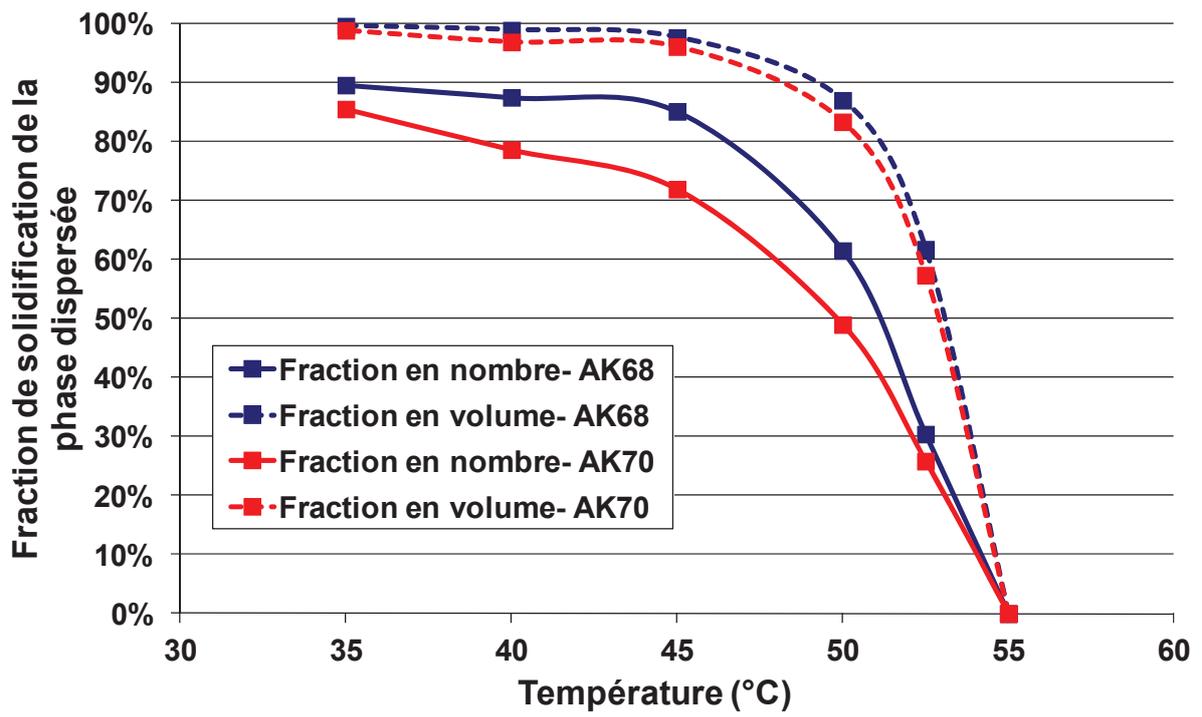


Figure F.8- Comparaison de l'évolution de la fraction solidifiée en nombre et en volume en fonction de la température entre les essais AK70 et AK68

Annexe G : DSC des particules obtenues

On présente dans cette annexe les graphes des analyses DSC réalisées sur les particules sèches obtenues lors des essais expérimentaux exposés dans le chapitre IV.

Tous les poudres analysés sont bien séchées et ont subi une rampe de 2°C/minute entre 30 et 90°C. Tous les graphes montrent un seul pic de fusion correspondant à l'EGDS.

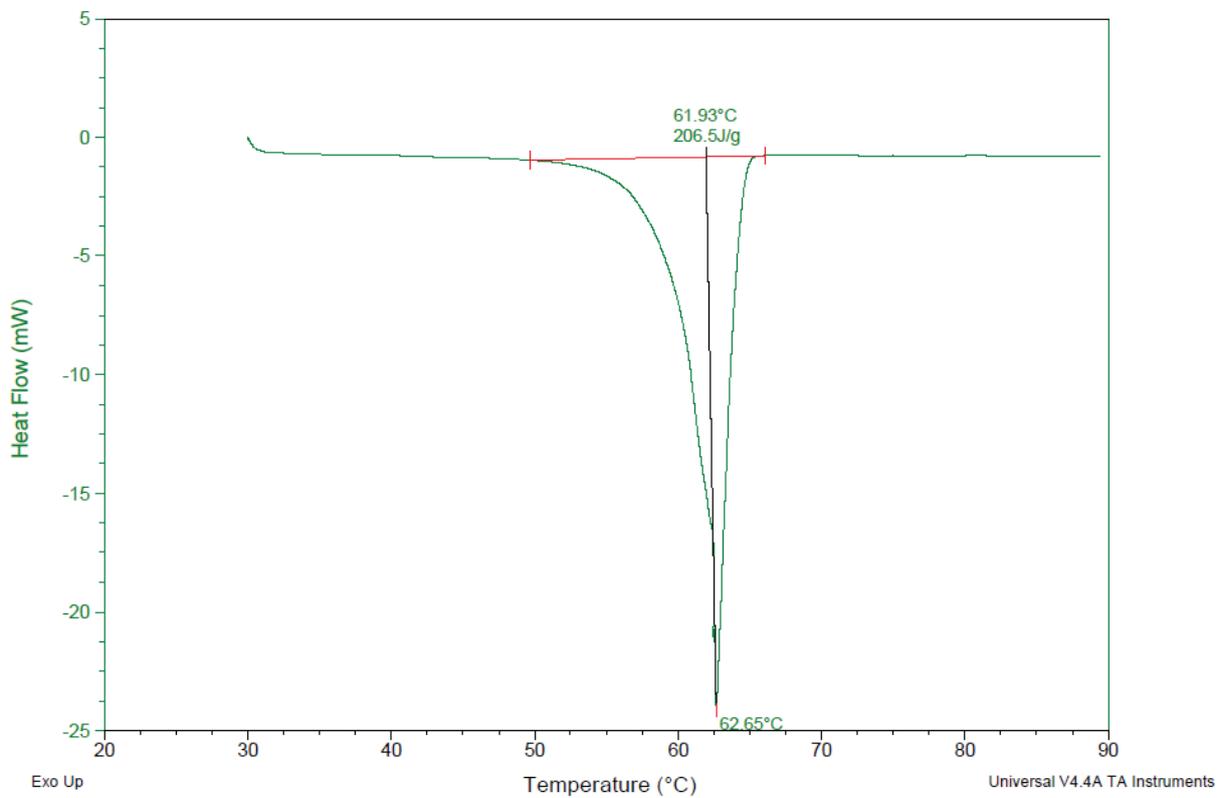


Figure G.1- Analyse DSC des particules finales obtenues après séchage (essai AK68)

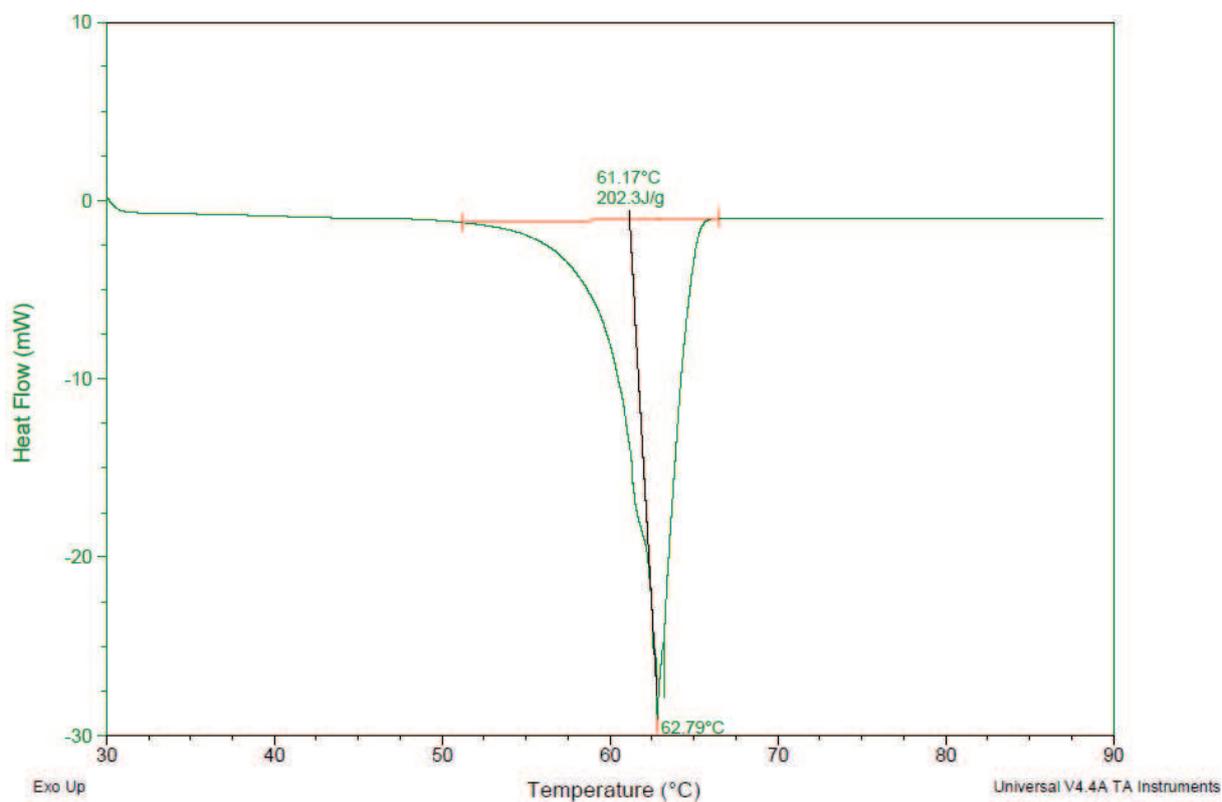


Figure G.2- Analyse DSC des particules finales obtenues après séchage (essai AK69)

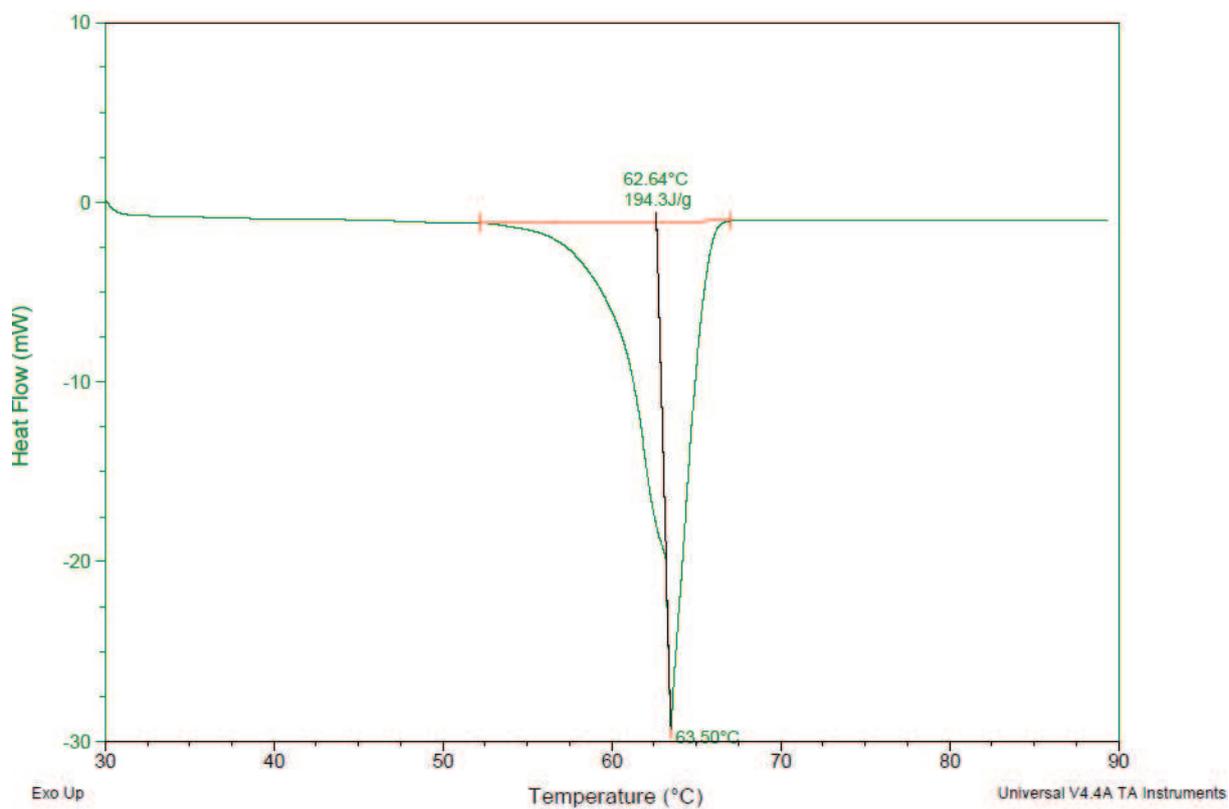


Figure G.3- Analyse DSC des particules finales obtenues après séchage (essai AK72)

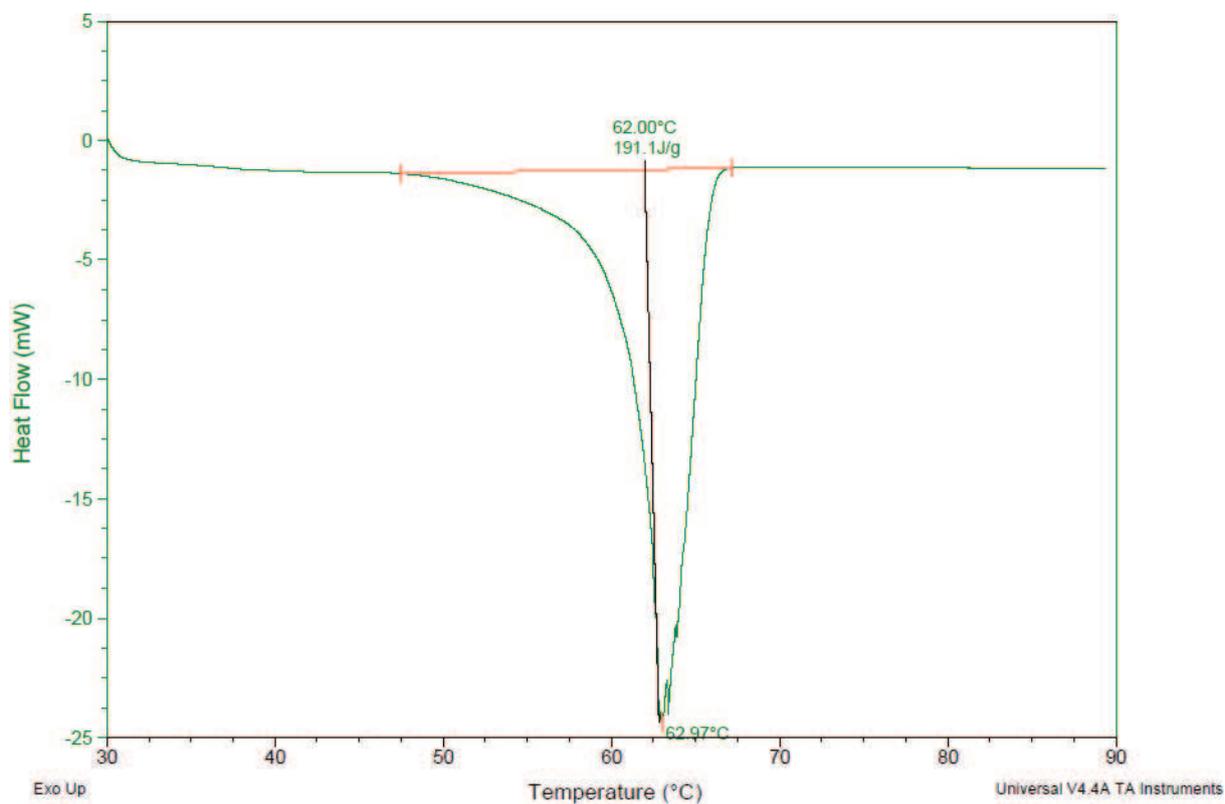


Figure G.4- Analyse DSC des particules finales obtenues après séchage (essai AK74)

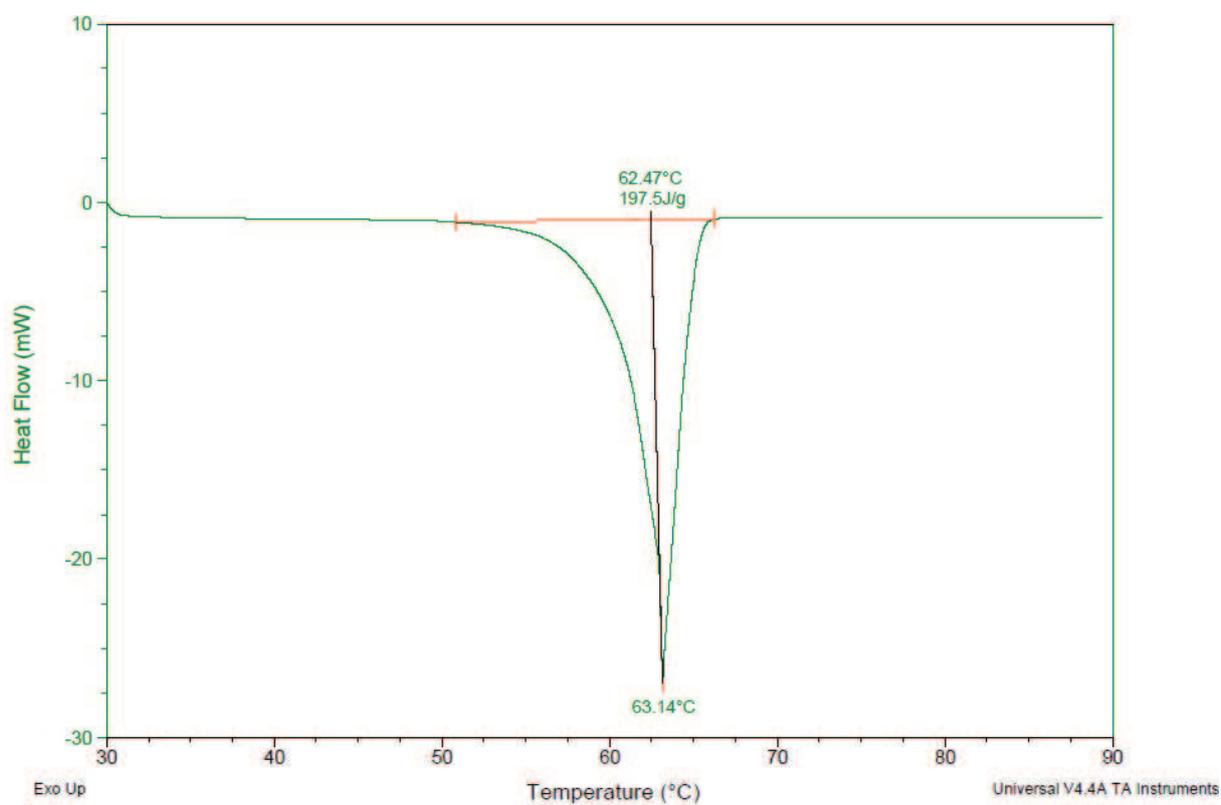


Figure G.4- Analyse DSC des particules finales obtenues après séchage (essai AK75)

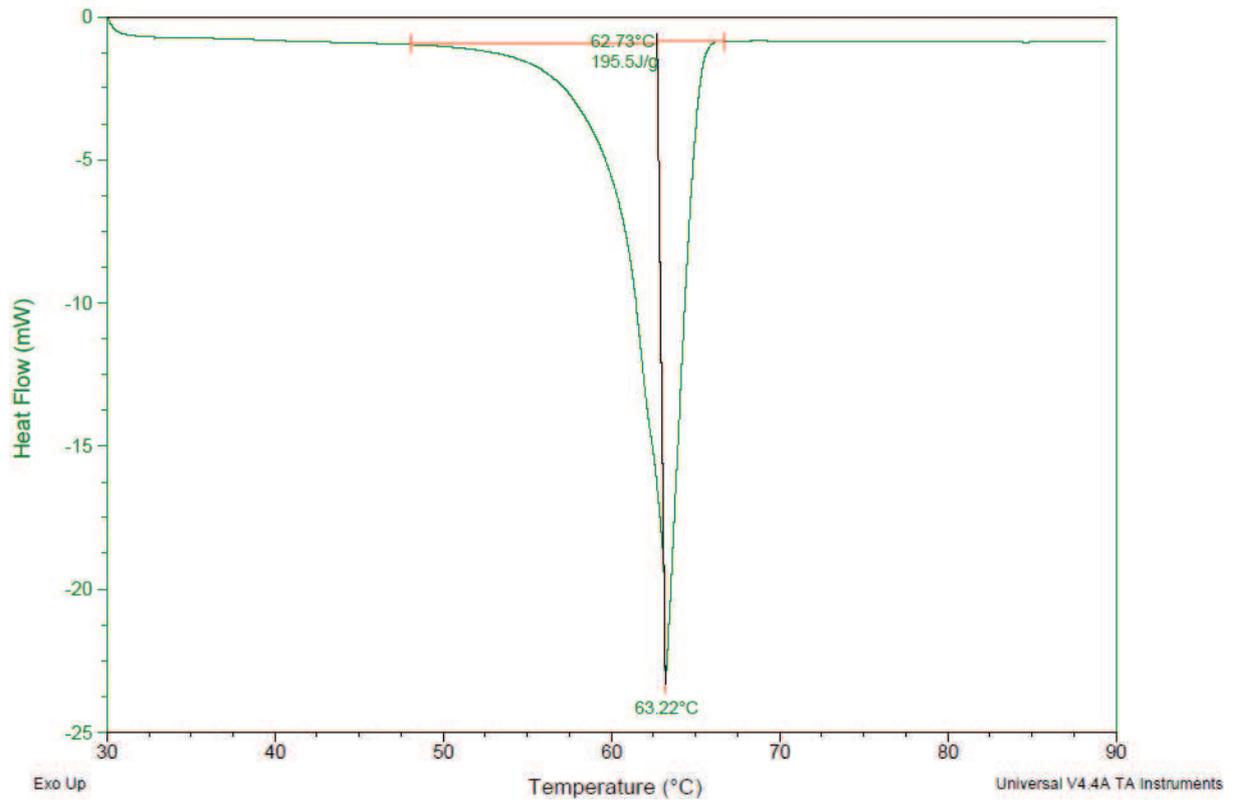


Figure G.4- Analyse DSC des particules finales obtenues après séchage (essai AK76)

Annexe H : Fréquence de nucléation primaire

On présente dans cette annexe les résultats de calcul des fréquences de nucléation primaire volumique et surfaciques pour les essais expérimentaux réalisées à surfusion constante et exposées dans le chapitre IV.

H-1- Essai AK72

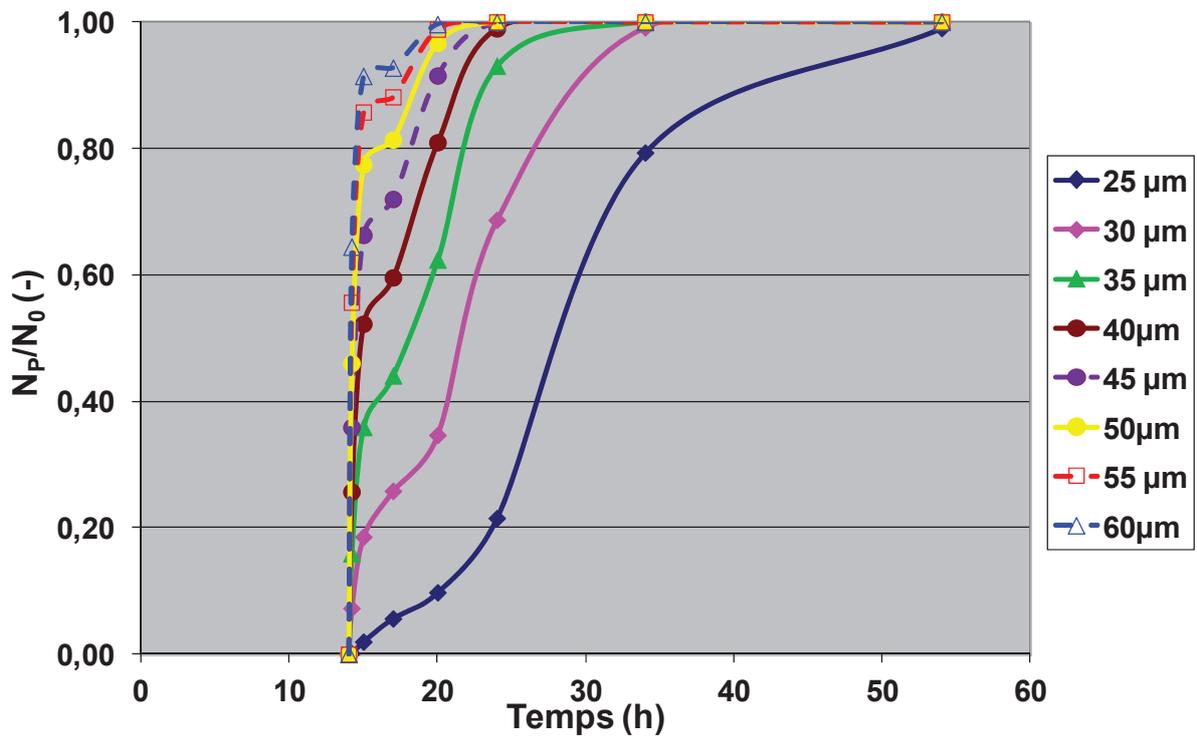


Figure H.1- Evolution de la fonction N_p/N_0 en fonction du temps pour chaque taille de particules

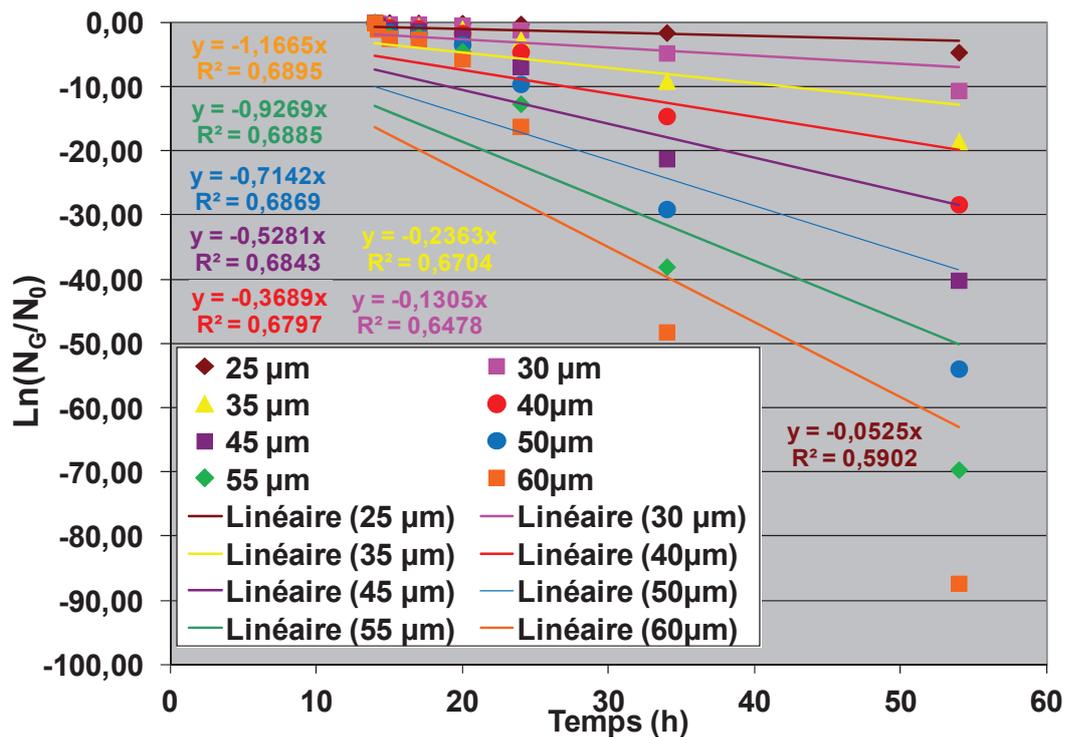


Figure H.2- Evolution de la fonction $\text{Ln} [N_g(dg,t)/N(dg,0)]$ en fonction du temps pour chaque taille de gouttes

Diamètre	Pente	Valeur de $J_{1,v}$ pour chaque diamètre	Valeur de $J_{1,s}$ pour chaque diamètre
(μm)	(h^{-1})	($[\text{nb}]/\text{m}^3/\text{s}$)	($[\text{nb}]/\text{m}^2/\text{s}$)
25	-0,0525	$1,78 \cdot 10^9$	$7,43 \cdot 10^3$
30	-0,1305	$2,56 \cdot 10^9$	$1,28 \cdot 10^4$
35	-0,2363	$2,92 \cdot 10^9$	$1,71 \cdot 10^4$
40	-0,3689	$3,06 \cdot 10^9$	$2,04 \cdot 10^4$
45	-0,5281	$3,07 \cdot 10^9$	$2,31 \cdot 10^4$
50	-0,7142	$3,03 \cdot 10^9$	$2,53 \cdot 10^4$
55	-0,9269	$2,96 \cdot 10^9$	$2,71 \cdot 10^4$
60	-1,1665	$2,87 \cdot 10^9$	$2,87 \cdot 10^4$
	moyenne	$2,78 \cdot 10^9$	$2,02 \cdot 10^4$
	min	$1,78 \cdot 10^9$	$7,43 \cdot 10^3$
	max	$3,07 \cdot 10^9$	$2,87 \cdot 10^4$
	max/min	1,72	3,86

Tableau H.1 - Evolution de la fréquence de nucléation primaire selon le diamètre de gouttes pour les modèles volumique et surfacique

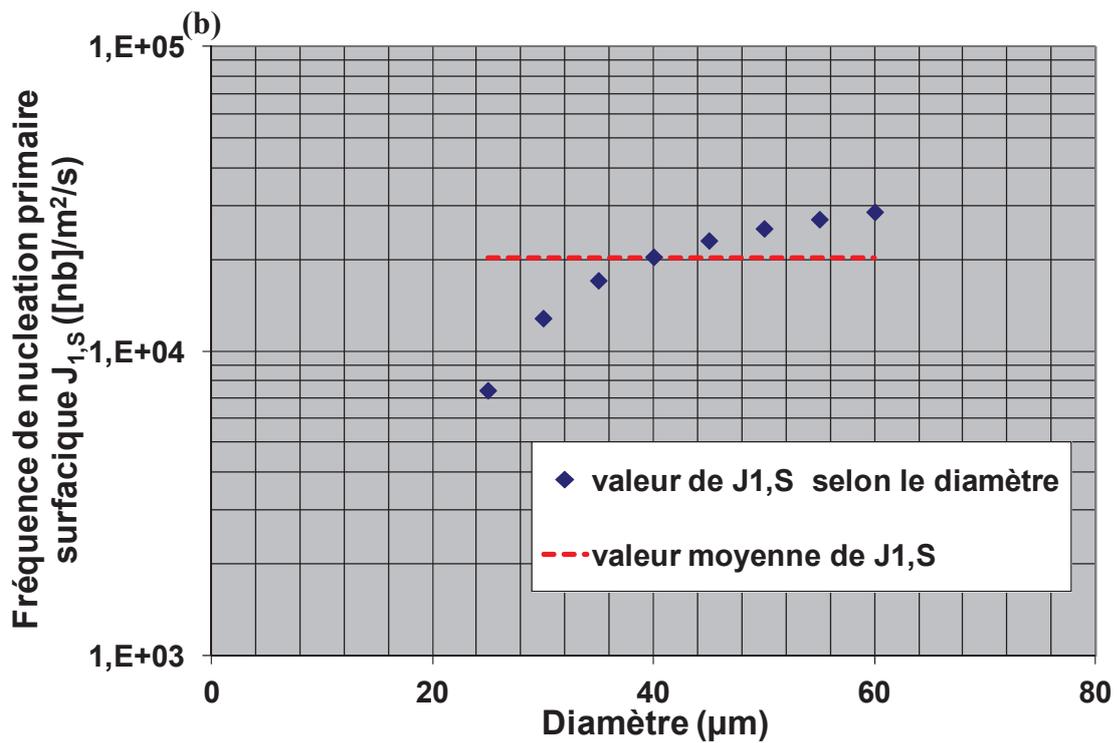
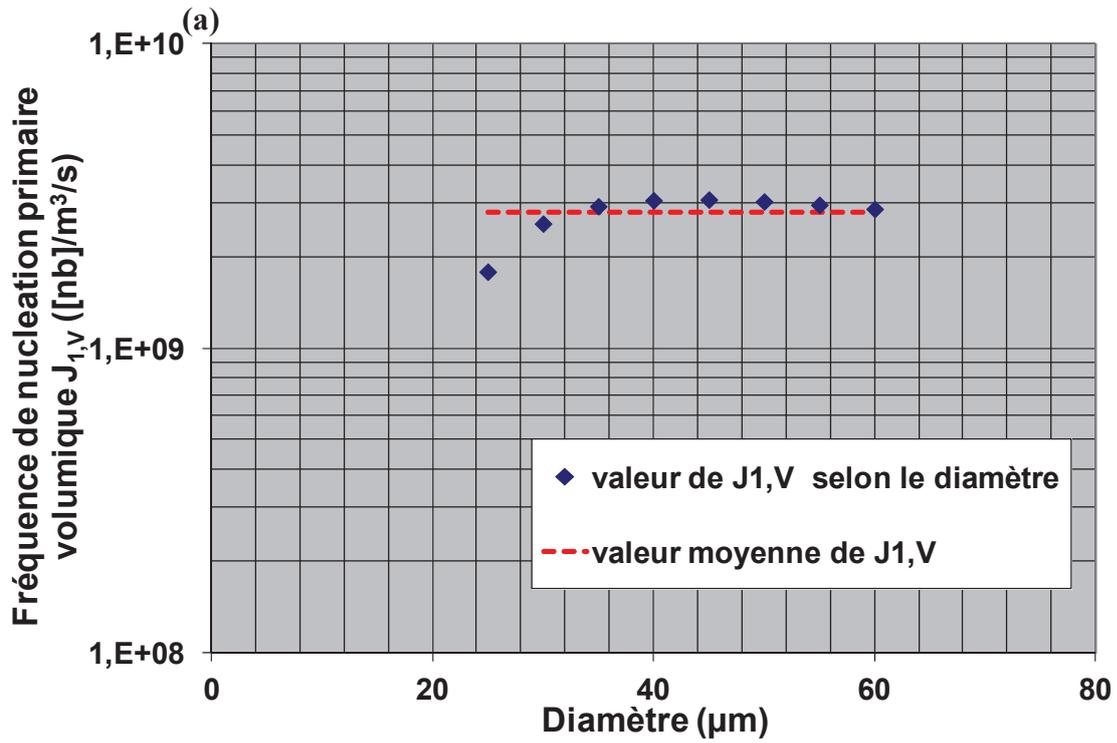


Figure H.3- Evolution de la fréquence de nucléation volumique (a) et surfacique (b) estimée selon le diamètre de la goutte

H-2- Essai AK75

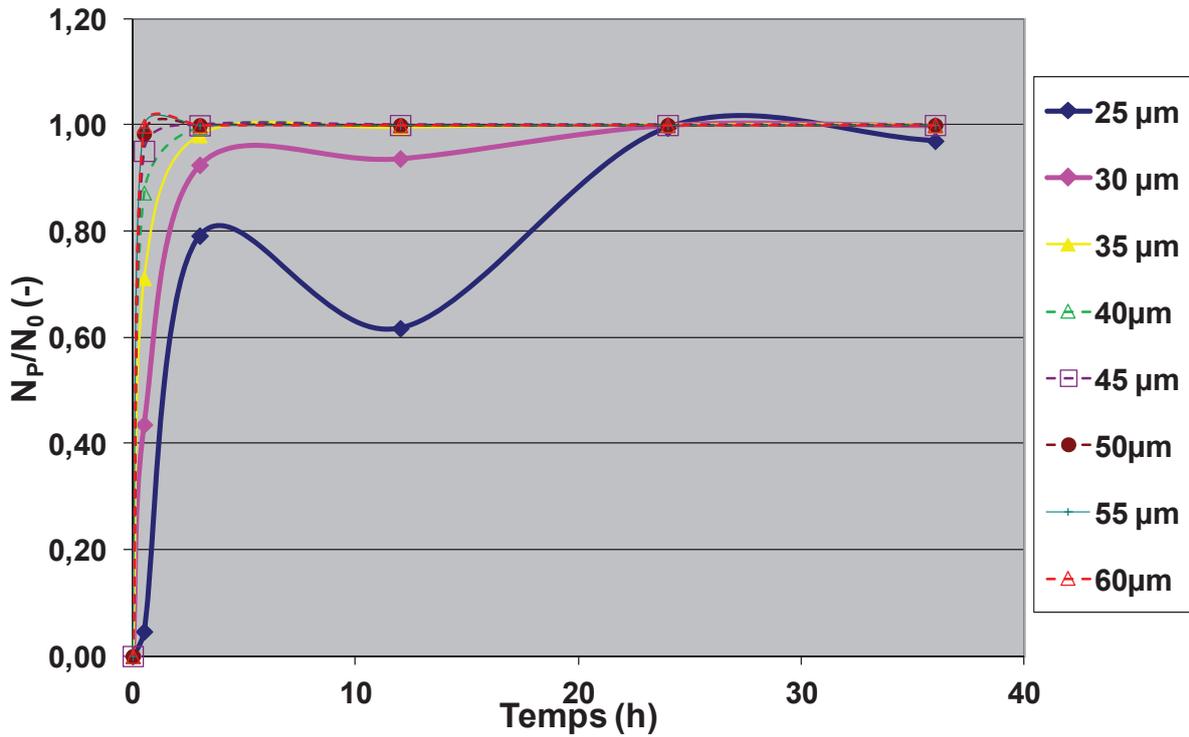


Figure H.4- Evolution de la fonction N_p/N_0 en fonction du temps pour chaque taille de particules

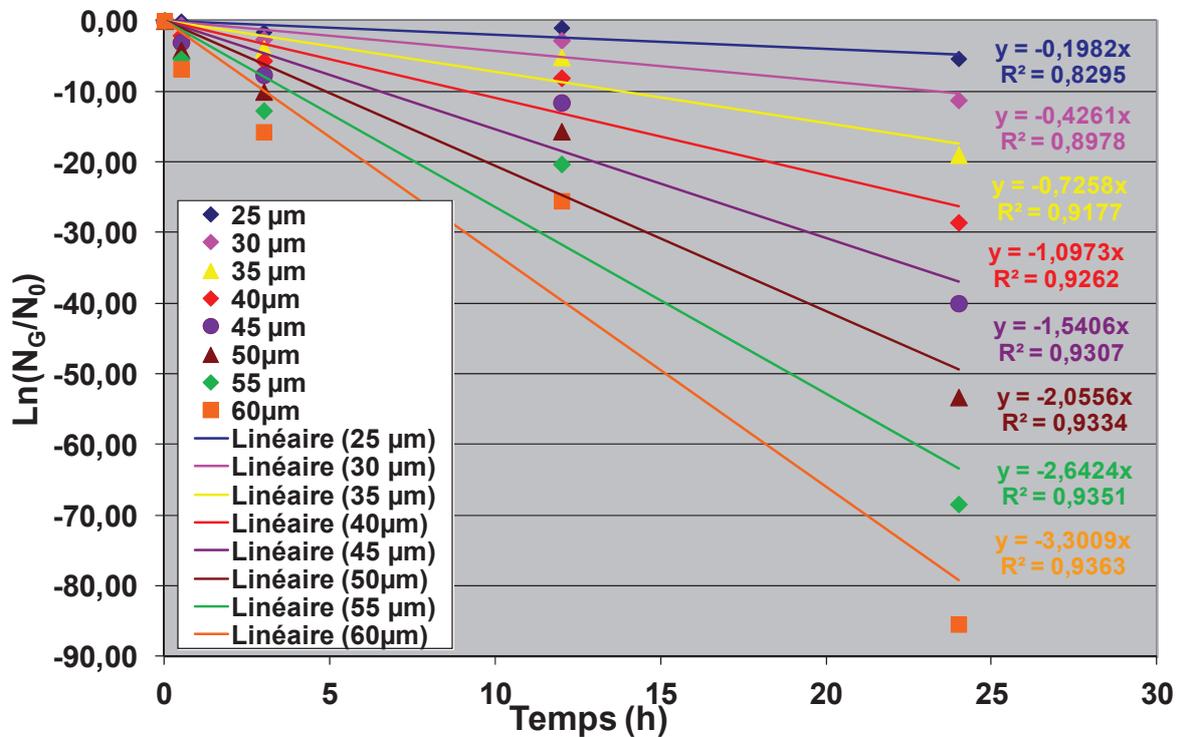
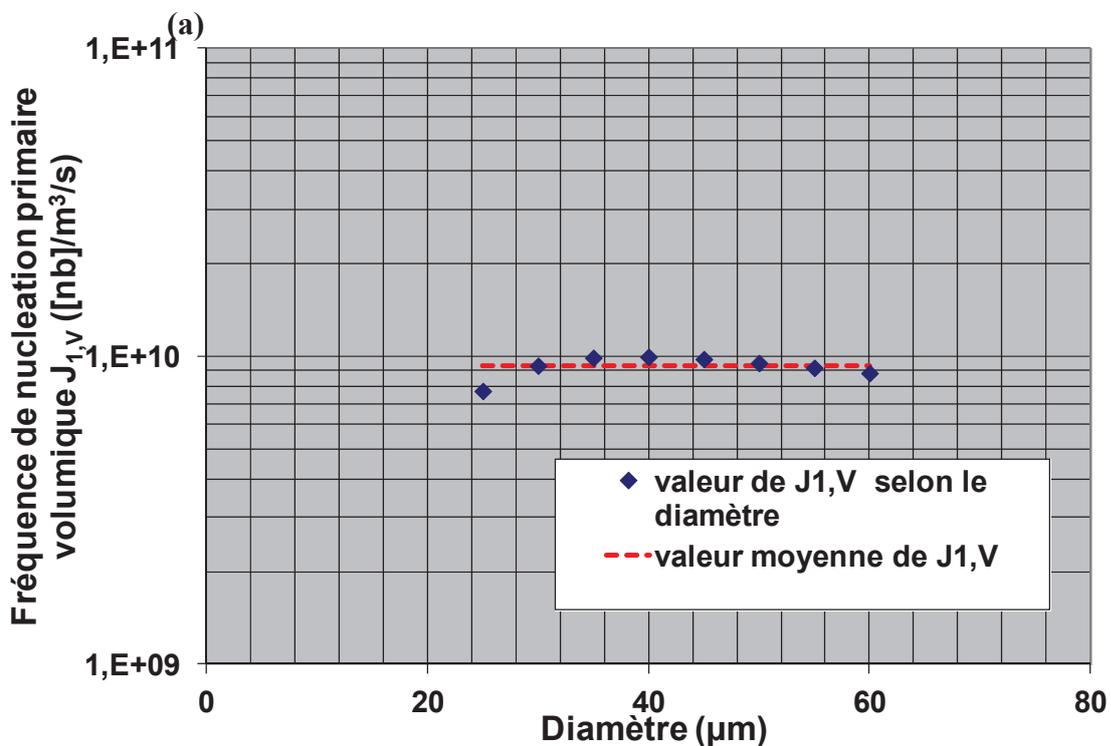


Figure H.5- Evolution de la fonction $\text{Ln} [N_g(dg,t)/N(dg,0)]$ en fonction du temps pour chaque taille de gouttes

Diamètre	Pente	Valeur de $J_{1,V}$ pour chaque diamètre	Valeur de $J_{1,S}$ pour chaque diamètre
(μm)	(h^{-1})	($[\text{nb}]/\text{m}^3/\text{s}$)	($[\text{nb}]/\text{m}^2/\text{s}$)
25	-0,2272	$7,71 \cdot 10^9$	$3,21 \cdot 10^4$
30	-0,4743	$9,32 \cdot 10^9$	$4,66 \cdot 10^4$
35	-0,7991	$9,89 \cdot 10^9$	$5,77 \cdot 10^4$
40	-1,2017	$9,96 \cdot 10^9$	$6,64 \cdot 10^4$
45	-1,6822	$9,79 \cdot 10^9$	$7,35 \cdot 10^4$
50	2,2405	$9,51 \cdot 10^9$	$7,92 \cdot 10^4$
55	-2,8765	$9,17 \cdot 10^9$	$8,41 \cdot 10^4$
60	-3,5904	$8,82 \cdot 10^9$	$8,82 \cdot 10^4$
	moyenne	$9,27 \cdot 10^9$	$6,60 \cdot 10^4$
	min	$7,71 \cdot 10^9$	$3,21 \cdot 10^4$
	max	$9,96 \cdot 10^9$	$8,82 \cdot 10^4$
	max/min	1,29	2,74

Tableau H.2 - Evolution de la fréquence de nucléation primaire selon le diamètre de gouttes pour les modèles volumique et surfacique



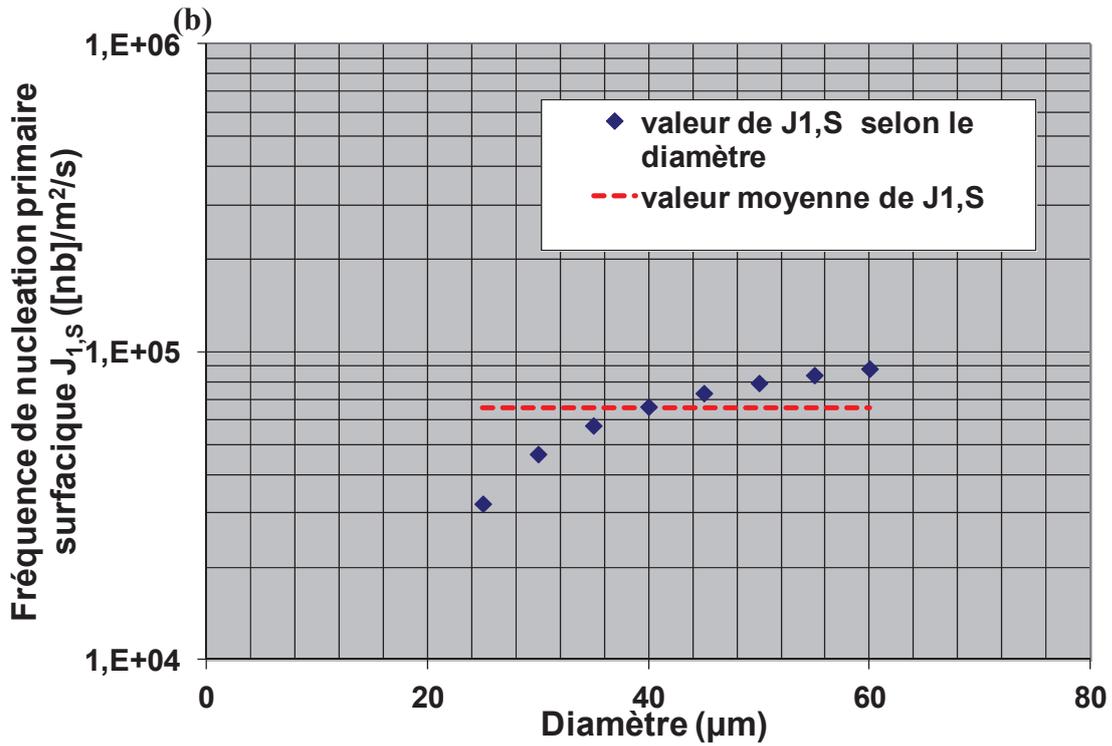


Figure H.6- Evolution de la fréquence de nucléation volumique (a) et surfacique (b) estimée selon le diamètre de la goutte

H-3- Essai AK77

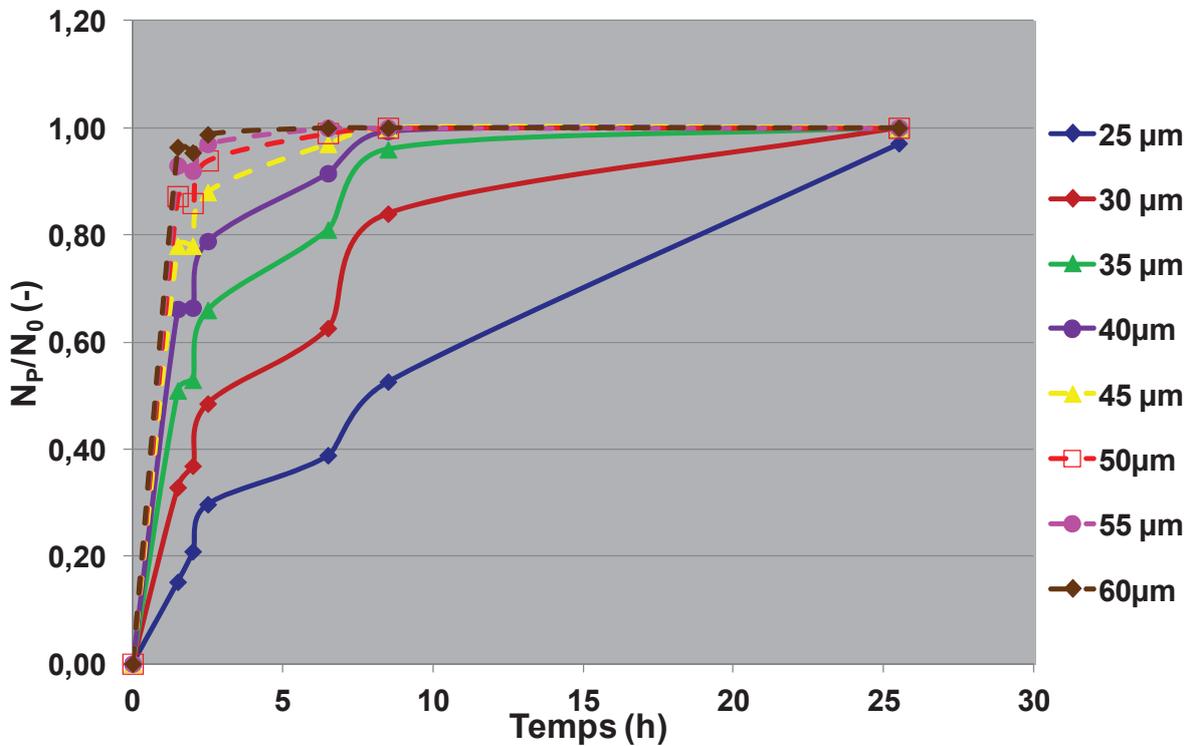
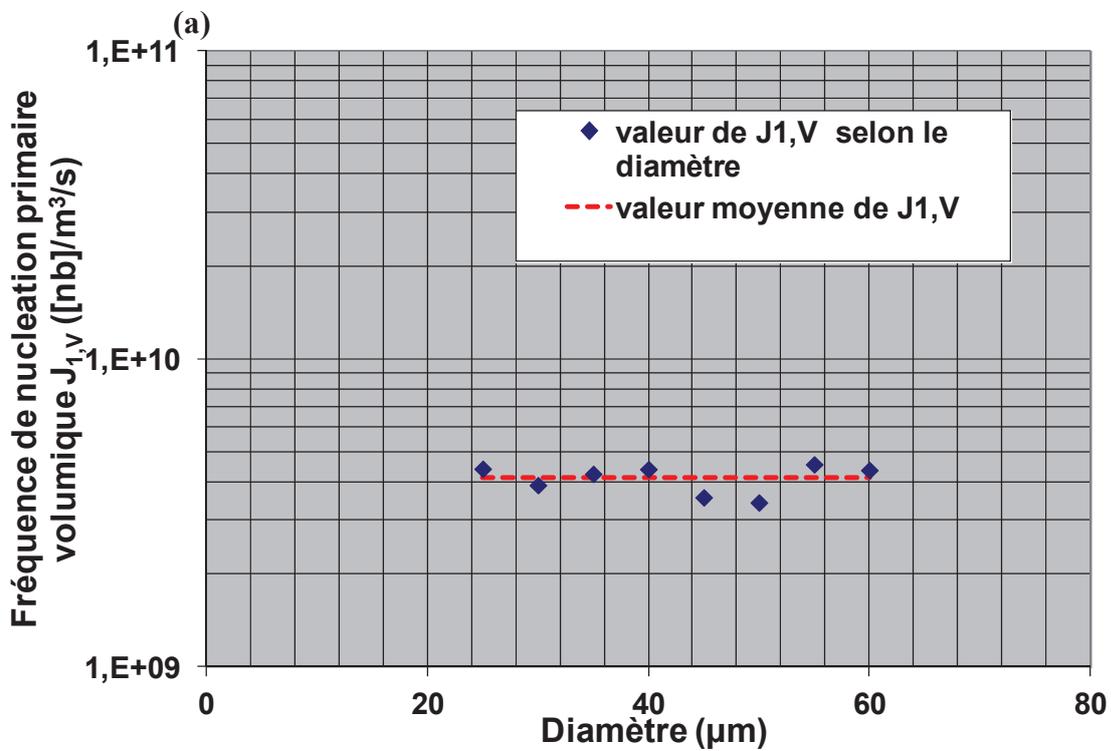


Figure H.7- Evolution de la fonction N_p/N_0 en fonction du temps pour chaque taille de particules

Diamètre	Pente	Valeur de $J_{1,v}$ pour chaque diamètre	Valeur de $J_{1,s}$ pour chaque diamètre
(μm)	(h^{-1})	($[\text{nb}]/\text{m}^3/\text{s}$)	($[\text{nb}]/\text{m}^2/\text{s}$)
25	-0,1295	$4,40 \cdot 10^9$	$1,83 \cdot 10^4$
30	-0,198	$3,89 \cdot 10^9$	$1,95 \cdot 10^4$
35	-0,342	$4,23 \cdot 10^9$	$2,47 \cdot 10^4$
40	-0,5289	$4,38 \cdot 10^9$	$2,92 \cdot 10^4$
45	-0,6099	$3,55 \cdot 10^9$	$2,66 \cdot 10^4$
50	-0,805	$3,42 \cdot 10^9$	$2,85 \cdot 10^4$
55	-1,4245	$4,54 \cdot 10^9$	$4,16 \cdot 10^4$
60	-1,7721	$4,35 \cdot 10^9$	$4,35 \cdot 10^4$
	moyenne	$4,10 \cdot 10^9$	$2,90 \cdot 10^4$
	min	$3,42 \cdot 10^9$	$1,95 \cdot 10^4$
	max	$4,54 \cdot 10^9$	$4,35 \cdot 10^4$
	max/min	1,33	2,24

Tableau H.3 - Evolution de la fréquence de nucléation primaire selon le diamètre de gouttes pour les modèles volumique et surfacique



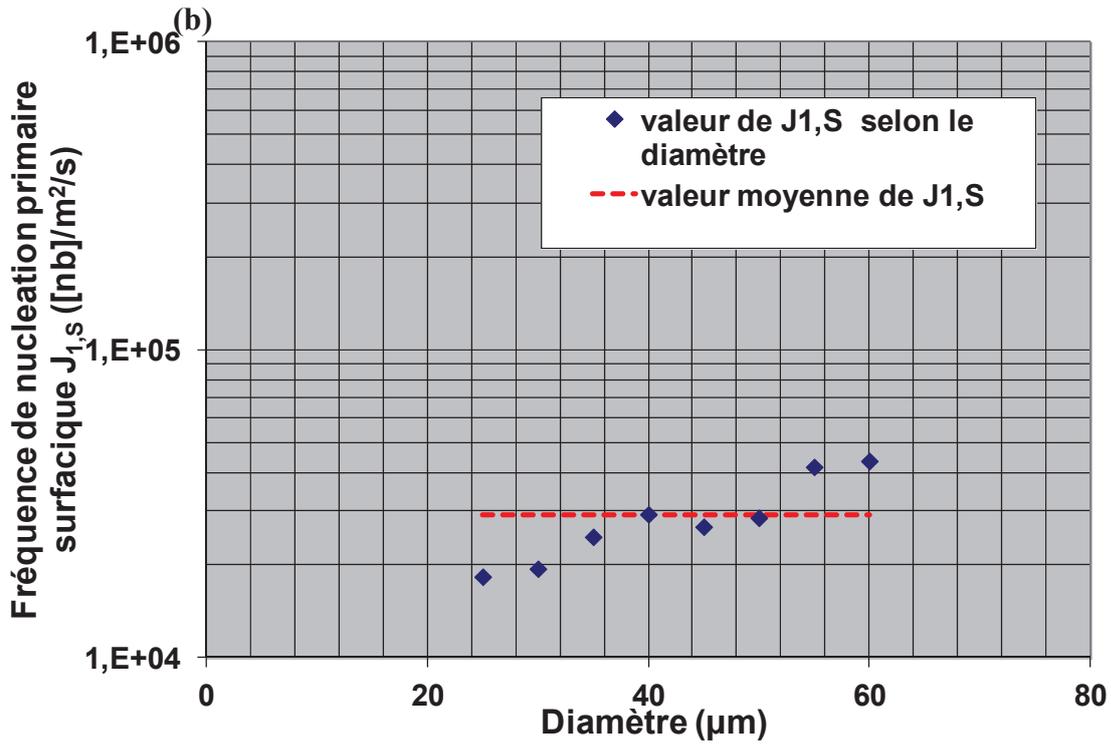


Figure H.7- Evolution de la fréquence de nucléation volumique (a) et surfacique (b) estimée selon le diamètre de la goutte

H-4- Essai AK78

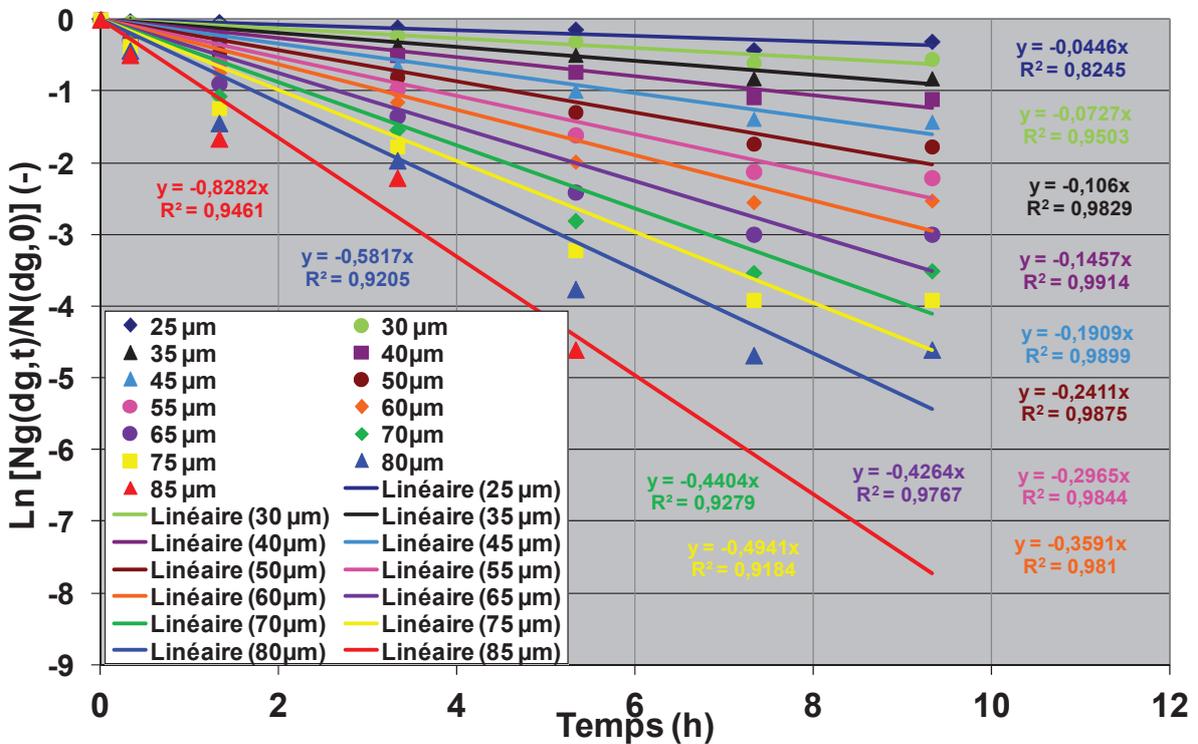


Figure H.8- Evolution de la fonction $\text{Ln} [N_g(dg,t)/N(dg,0)]$ en fonction du temps pour chaque taille de gouttes

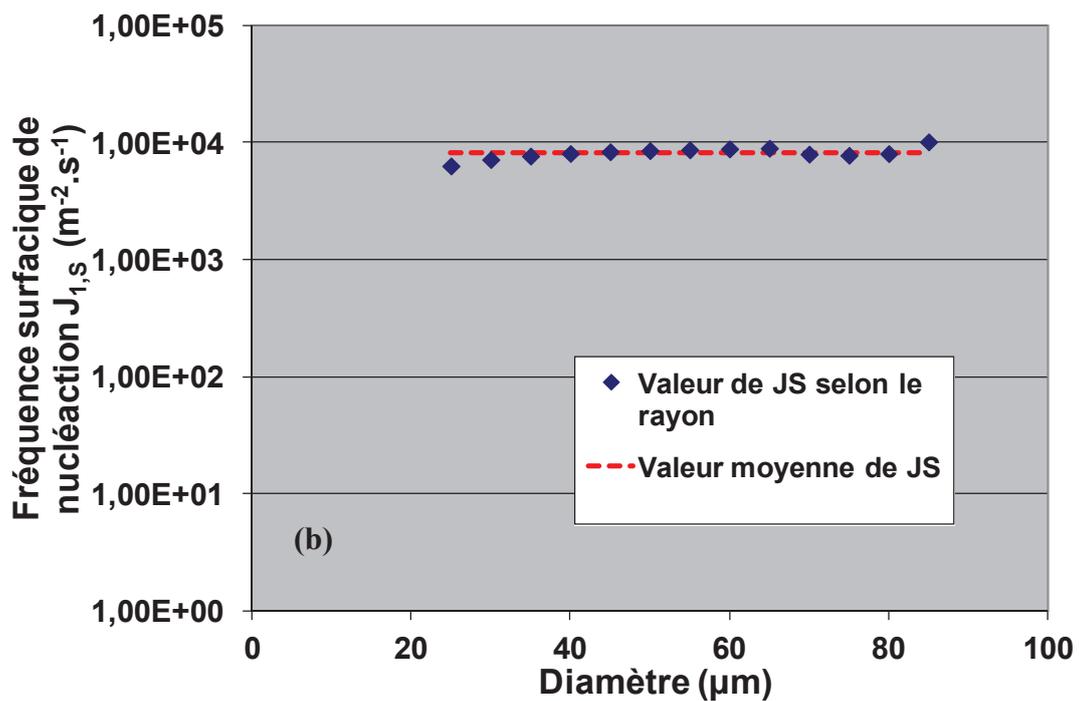
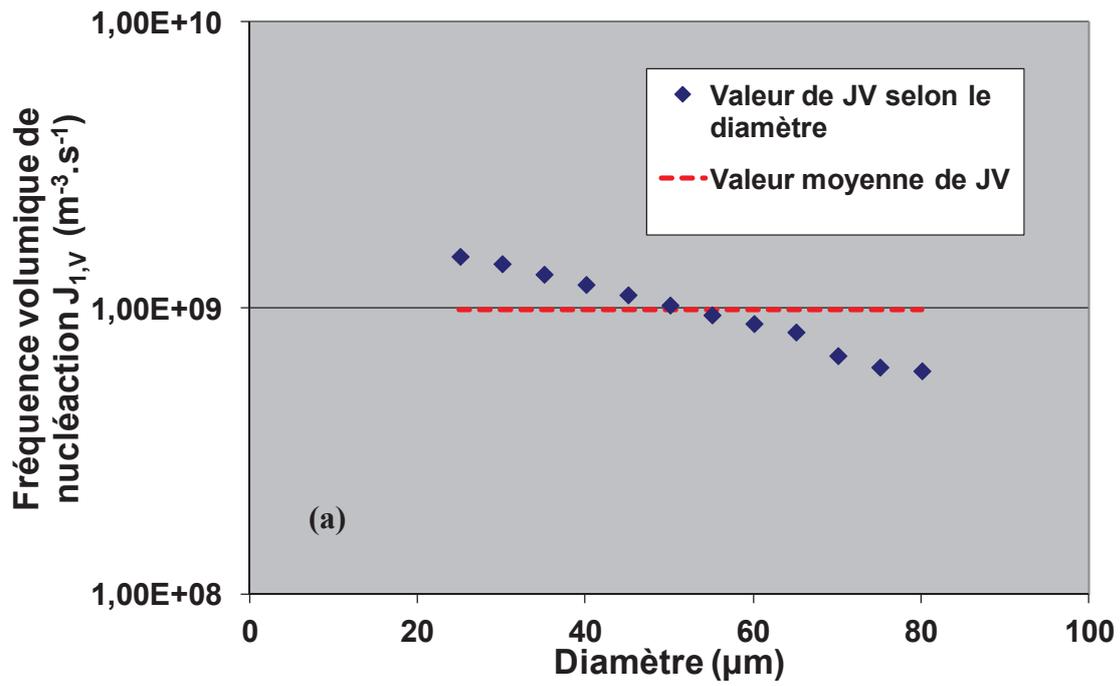


Figure H.9- Evolution de la fréquence de nucléation volumique (a) et surfacique (b) estimée selon le diamètre de la goutte

H-5- Comparaison des essais

Diamètre (μm)	Vitesse de nucléation ($[\text{nb}].\text{m}^2/\text{s}$)							
	T = 54°C - SBT2 - données	T = 54°C - SBT2 - moyenne	T = 53°C - AK72 - données	T = 53°C - AK72 - moyenne	T = 52°C - SBT1- AK77- données	T = 52°C - SBT1- AK77- moyenne	T = 50°C - AK75 - données	T = 50°C - AK75 - moyenne
25	$6,31 \cdot 10^3$	$8,18 \cdot 10^3$	$7,43 \cdot 10^3$	$2,02 \cdot 10^4$	$1,83 \cdot 10^4$	$2,90 \cdot 10^4$	$3,21 \cdot 10^4$	$6,60 \cdot 10^4$
30	$7,14 \cdot 10^3$	$8,18 \cdot 10^3$	$1,28 \cdot 10^4$	$2,02 \cdot 10^4$	$1,95 \cdot 10^4$	$2,90 \cdot 10^4$	$4,66 \cdot 10^4$	$6,60 \cdot 10^4$
35	$7,65 \cdot 10^3$	$8,18 \cdot 10^3$	$1,71 \cdot 10^4$	$2,02 \cdot 10^4$	$2,47 \cdot 10^4$	$2,90 \cdot 10^4$	$5,77 \cdot 10^4$	$6,60 \cdot 10^4$
40	$8,05 \cdot 10^3$	$8,18 \cdot 10^3$	$2,04 \cdot 10^4$	$2,02 \cdot 10^4$	$2,92 \cdot 10^4$	$2,90 \cdot 10^4$	$6,64 \cdot 10^4$	$6,60 \cdot 10^4$
45	$8,34 \cdot 10^3$	$8,18 \cdot 10^3$	$2,31 \cdot 10^4$	$2,02 \cdot 10^4$	$2,66 \cdot 10^4$	$2,90 \cdot 10^4$	$7,35 \cdot 10^4$	$6,60 \cdot 10^4$
50	$8,53 \cdot 10^3$	$8,18 \cdot 10^3$	$2,53 \cdot 10^4$	$2,02 \cdot 10^4$	$2,85 \cdot 10^4$	$2,90 \cdot 10^4$	$7,92 \cdot 10^4$	$6,60 \cdot 10^4$
55	$8,67 \cdot 10^3$	$8,18 \cdot 10^3$	$2,71 \cdot 10^4$	$2,02 \cdot 10^4$	$4,16 \cdot 10^4$	$2,90 \cdot 10^4$	$8,41 \cdot 10^4$	$6,60 \cdot 10^4$
60	$8,82 \cdot 10^3$	$8,18 \cdot 10^3$	$2,87 \cdot 10^4$	$2,02 \cdot 10^4$	$4,35 \cdot 10^4$	$2,90 \cdot 10^4$	$8,82 \cdot 10^4$	$6,60 \cdot 10^4$
65	$8,92 \cdot 10^3$	$8,18 \cdot 10^3$						
70	$7,95 \cdot 10^3$	$8,18 \cdot 10^3$						
75	$7,77 \cdot 10^3$	$8,18 \cdot 10^3$						
80	$8,04 \cdot 10^3$	$8,18 \cdot 10^3$						
85	$1,01 \cdot 10^4$	$8,18 \cdot 10^3$						

Tableau H.4- Valeurs de la vitesse de nucléation primaire surfacique pour chaque taille de gouttes et pour tous les essais à surfusion constante

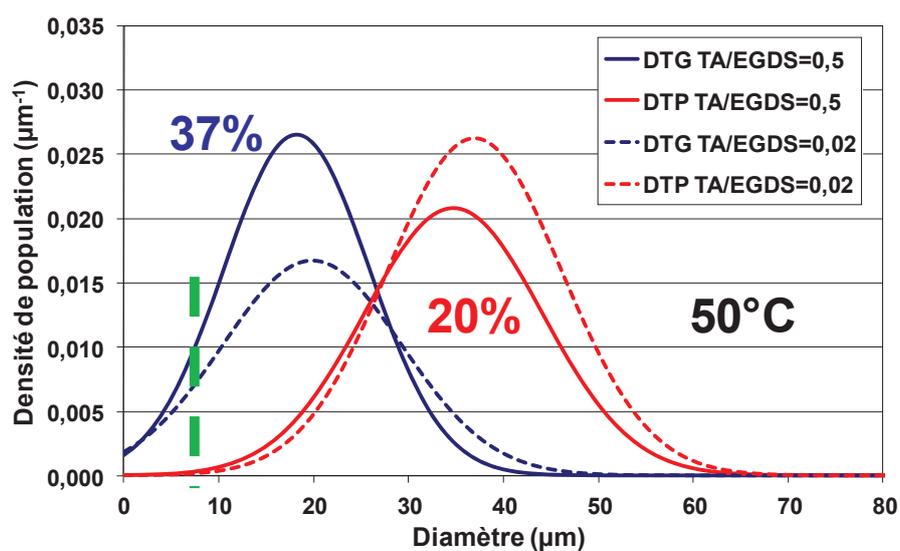
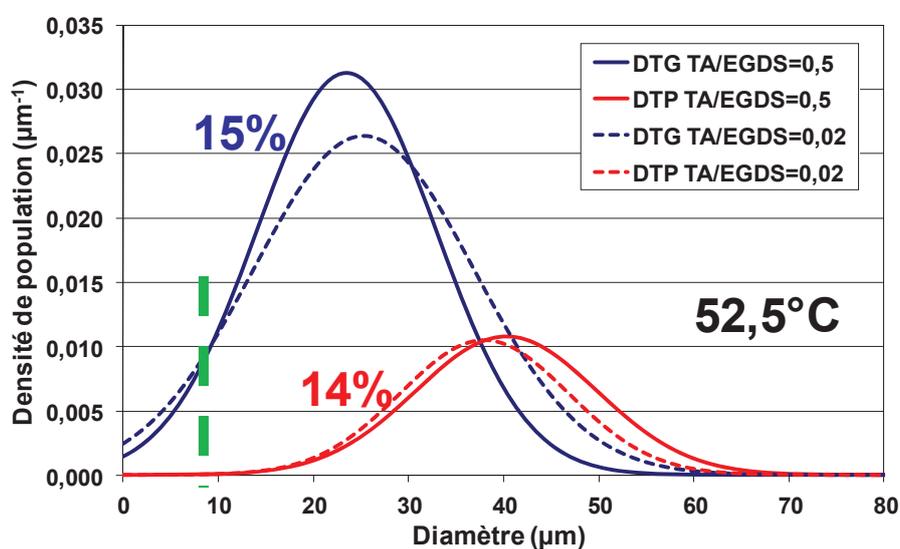
Diamètre (μm)	Vitesse de nucléation ($[\text{nb}].\text{m}^3/\text{s}$)							
	T = 54°C - SBT2 - données	T = 54°C - SBT2 - moyenne	T = 53°C - AK72 - données	T = 53°C - AK72 - moyenne	T = 52°C - SBT1- AK77- données	T = 52°C - SBT1- AK77- moyenne	T = 50°C - AK75 - données	T = 50°C - AK75 - moyenne
25	$1,51 \cdot 10^9$	$9,90 \cdot 10^8$	$1,78 \cdot 10^9$	$2,78 \cdot 10^9$	$4,40 \cdot 10^9$	$4,10 \cdot 10^9$	$7,71 \cdot 10^9$	$9,27 \cdot 10^9$
30	$1,43 \cdot 10^9$	$9,90 \cdot 10^8$	$2,56 \cdot 10^9$	$2,78 \cdot 10^9$	$3,89 \cdot 10^9$	$4,10 \cdot 10^9$	$9,32 \cdot 10^9$	$9,27 \cdot 10^9$
35	$1,31 \cdot 10^9$	$9,90 \cdot 10^8$	$2,92 \cdot 10^9$	$2,78 \cdot 10^9$	$4,23 \cdot 10^9$	$4,10 \cdot 10^9$	$9,89 \cdot 10^9$	$9,27 \cdot 10^9$
40	$1,21 \cdot 10^9$	$9,90 \cdot 10^8$	$3,06 \cdot 10^9$	$2,78 \cdot 10^9$	$4,38 \cdot 10^9$	$4,10 \cdot 10^9$	$9,96 \cdot 10^9$	$9,27 \cdot 10^9$
45	$1,11 \cdot 10^9$	$9,90 \cdot 10^8$	$3,07 \cdot 10^9$	$2,78 \cdot 10^9$	$3,55 \cdot 10^9$	$4,10 \cdot 10^9$	$9,79 \cdot 10^9$	$9,27 \cdot 10^9$
50	$1,02 \cdot 10^9$	$9,90 \cdot 10^8$	$3,03 \cdot 10^9$	$2,78 \cdot 10^9$	$3,42 \cdot 10^9$	$4,10 \cdot 10^9$	$9,51 \cdot 10^9$	$9,27 \cdot 10^9$
55	$9,45 \cdot 10^8$	$9,90 \cdot 10^8$	$2,96 \cdot 10^9$	$2,78 \cdot 10^9$	$4,54 \cdot 10^9$	$4,10 \cdot 10^9$	$9,17 \cdot 10^9$	$9,27 \cdot 10^9$
60	$8,82 \cdot 10^8$	$9,90 \cdot 10^8$	$2,87 \cdot 10^9$	$2,78 \cdot 10^9$	$4,35 \cdot 10^9$	$4,10 \cdot 10^9$	$8,82 \cdot 10^9$	$9,27 \cdot 10^9$
65	$8,24 \cdot 10^8$	$9,90 \cdot 10^8$						
70	$6,81 \cdot 10^8$	$9,90 \cdot 10^8$						
75	$6,21 \cdot 10^8$	$9,90 \cdot 10^8$						
80	$6,03 \cdot 10^8$	$9,90 \cdot 10^8$						
85	$7,15 \cdot 10^8$	$9,90 \cdot 10^8$						

Tableau H.5- Valeurs de la vitesse de nucléation primaire volumique pour chaque taille de gouttes et pour tous les essais à surfusion constante

Annexe I : Effet du ratio TA/EGDS et de la puissance dissipée sur les DTG et DTP

On regroupe dans cette annexe, pour les essais de cristallisation, le comparatif des DTG et DTP de différents essais réalisés avec l'hélice Mixel TT en modifiant soit le ratio TA/EGDS soit la puissance spécifique d'agitation, et ce au cours de la rampe de température. Pour chaque comparatif, on donne l'écart relatif en pourcentage des deux distributions.

I-1- Comparatif selon le ratio TA/EGDS



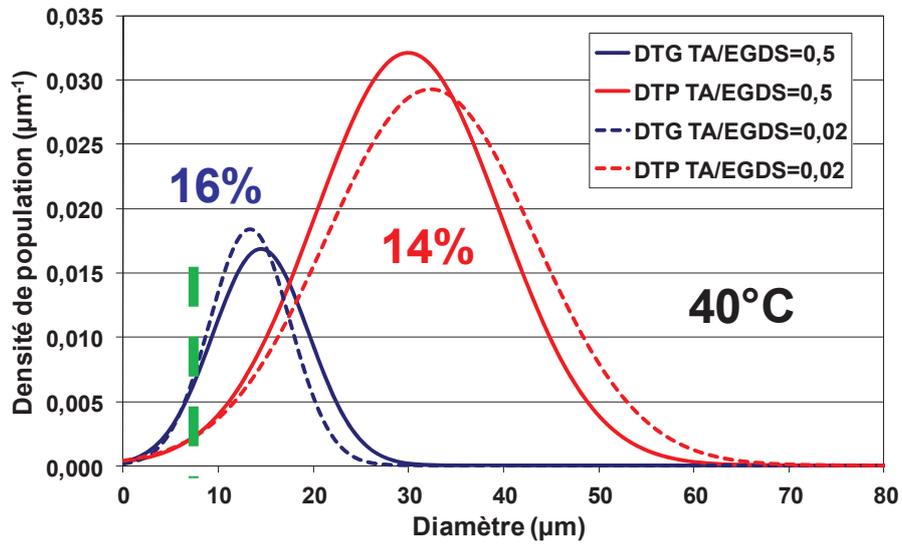
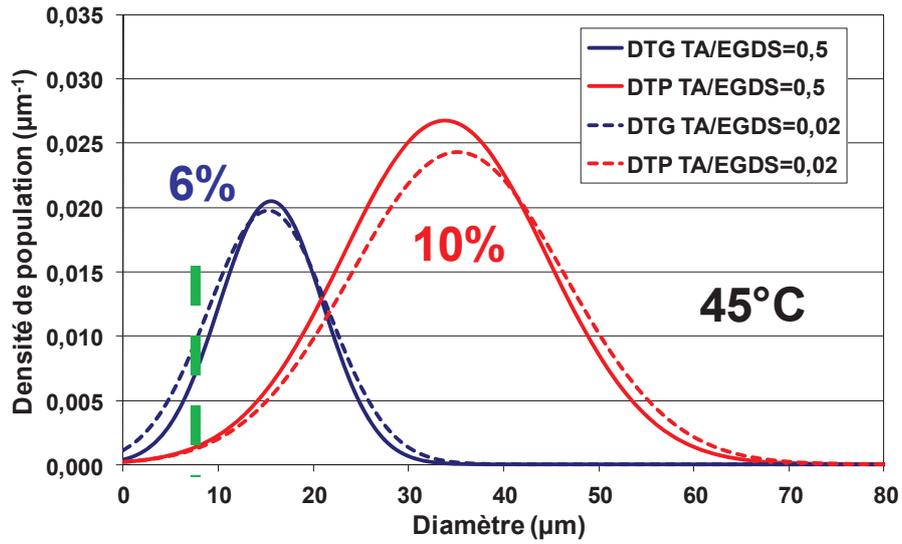
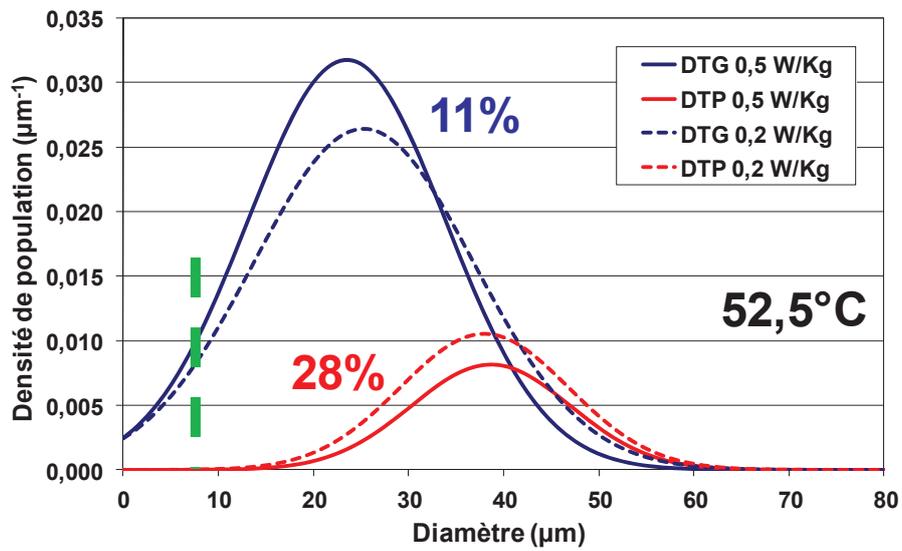
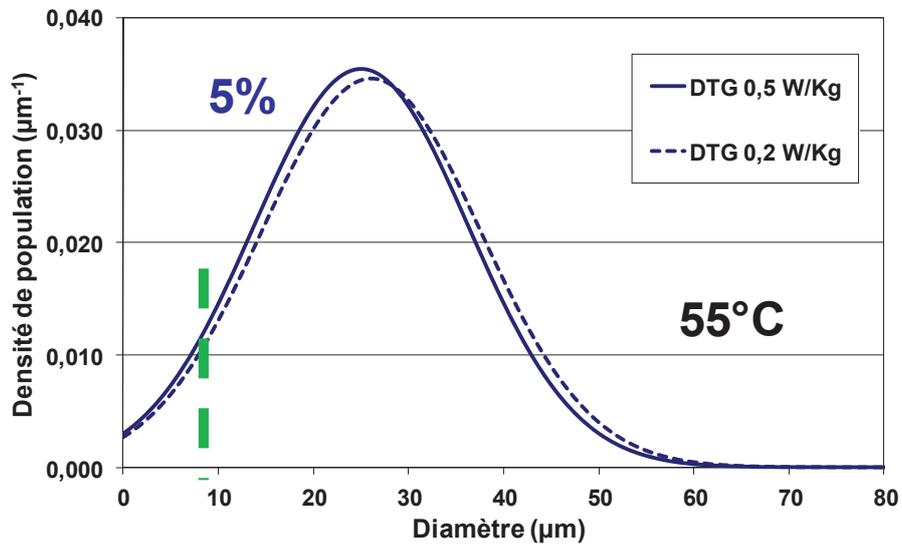


Figure I.1 - Comparaison de la densité de population de gouttes (DTG) et de particules (DTP) à différentes températures de la rampe pour différents ratios TA/EGD (même puissance spécifique d'agitation $0,2 \text{ W.Kg}^{-1}$) : 0,5 (AK70) ou 0,02 (AK69)

I-2- Comparatif selon la puissance spécifique d'agitation



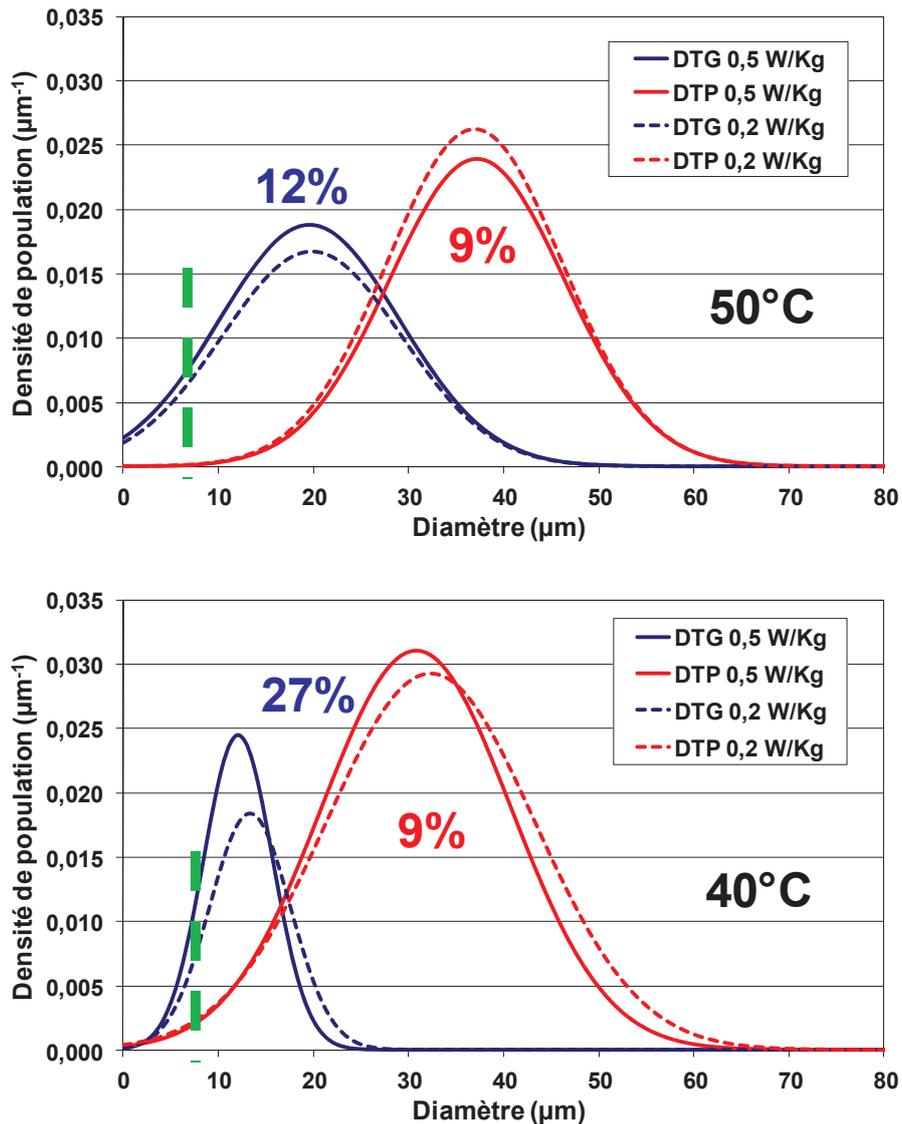


Figure I.2 - Comparaison de la densité de population de gouttes (DTG) et de particules (DTP) à différentes températures de la rampe pour différentes puissances d'agitation (même ratio TA/EGDS : 0,02) : 0,2 W.Kg⁻¹ (AK69) ou 0,5 W.Kg⁻¹ (AK76)

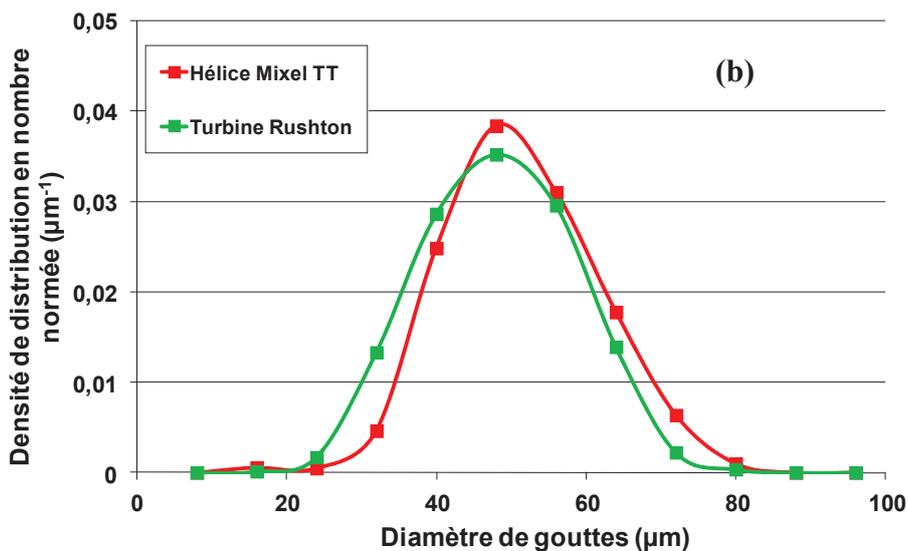
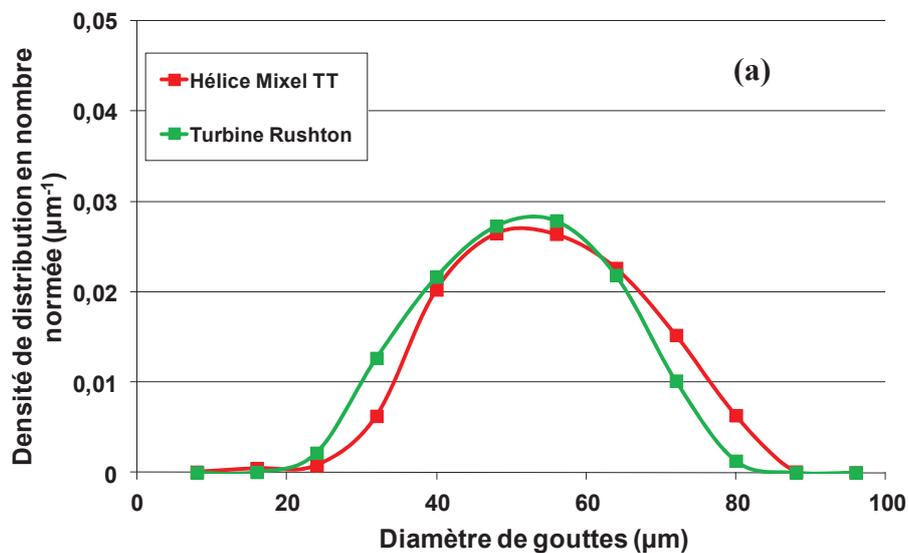
I-3- Conclusion

Dans les deux cas, on a en moyenne 20% d'écarts relatifs entre les deux distributions ; ce chiffre correspond au même niveau de reproductibilité de notre méthode de calcul; il n'est pas possible de conclure sur l'influence de la teneur en TA ou de la puissance spécifique d'agitation. Pour mettre en évidence un tel effet ; il faut être plus reproductible et plus précis.

a

Annexe J : Effet de la nature du mobile d'agitation en émulsification

On regroupe dans cette annexe, pour les essais d'émulsification, le comparatif des DTG de deux essais réalisés soit avec l'hélice Mixel TT ou la turbine Rushton, pour un ratio identique TA/EGDS de 0,5 et pour une puissance spécifique d'agitation moyenne pour chaque mobile.



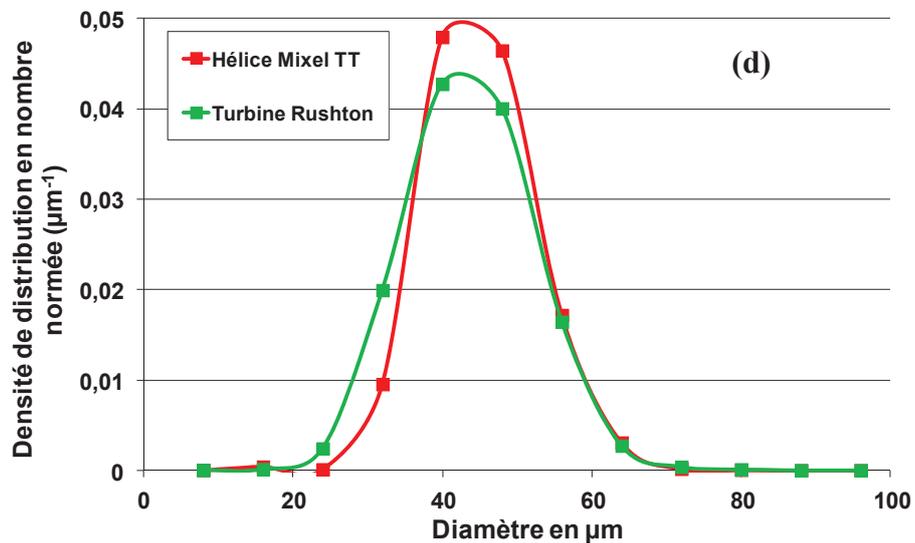
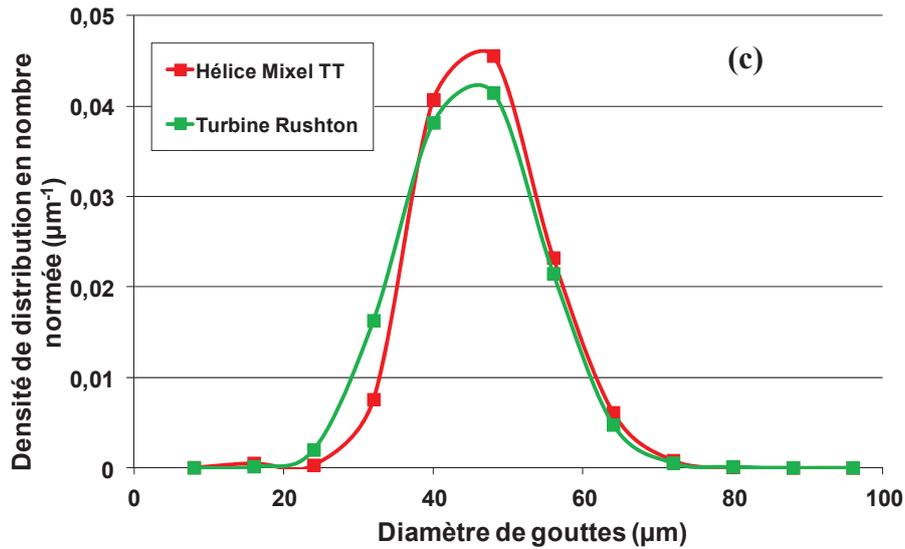


Figure I.1 - Comparaison de la densité de distribution en nombre pour deux essais réalisés avec différents types de mobile d'agitation (même ratio TA/EGDS 0,5 et valeur de puissance spécifique d'agitation de 0,35 W/kg (Hélice TT) et 0,75 W/kg (turbine Rushton) à différents temps d'émulsification : (a) : 10 min ; (b) : 40 min ; (c) 120 min et (d) 180 min

On trouve que la réduction des tailles et des écarts types de distribution est plus rapide dans le cas de la turbine aux premiers instants mais qu'au temps d'équilibre; la distribution est plus resserrée avec l'hélice Mixel TT.

On a donc conservé l'hélice car elle permet d'obtenir la même efficacité que la turbine et qu'elle assure une meilleure recirculation de l'émulsion lors de la cristallisation. De plus, elle est connue et utilisée en industrie pour effectuer les cristallisations en milieu agité: meilleur recirculation hydrodynamique du milieu (écoulement axial) par recirculation ; c'est un mobile plus polyvalent que la turbine Rushton.

Annexe K : Publications et communications issues de ce travail

Ces travaux ont donné lieu à la date à deux publications dans des journaux et à quatre communications orales et affichées dans des congrès internationaux et nationaux. Les deux publications sont jointes à cette annexe.

Publications :

A. KHALIL, F. PUEL, Y. CHEVALIER, A. RIVOIRE, J-M. GALVAN, J.P. KLEIN
Study of droplet size distribution during an emulsification process using in situ video probe coupled with an automatic image analysis
Chemical Engineering Journal, 165 (3), 946-957 (2010)

A. KHALIL, F. PUEL, X. COSSON, O. GORBATCHEV , Y. CHEVALIER, J-M.
GALVAN, A. RIVOIRE, J.P. KLEIN
Crystallization-in-emulsion process of a melted organic compound: in situ optical monitoring and simultaneous droplet and particle size measurement
Journal of Crystal Growth (2011) <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2011.06.005>

Communications orales:

A. KHALIL, F. PUEL, Y. CHEVALIER, J.M. GALVAN, A. RIVOIRE, J.P. KLEIN
« Crystallization in emulsion process in stirred reactor : in situ measurement of droplet and particle size distributions »
18th International Symposium on Industrial Crystallisation ISIC18 13-16 Sept. 2011 ,
Zürich

A. KHALIL, F. PUEL, Y. CHEVALIER, A. RIVOIRE, J.P. KLEIN
Procédé de formulation par cristallisation en émulsion : étude de la distribution en taille de gouttes par vidéo in situ
12^{ième} congrès français du Groupe Français de Génie des Procédés, Marseille, 14-16
octobre 2009 .Récents Progrès en Génie des Procèdes, Numéro 98 **2009**, 2-910239-72-1, Ed
SFGP, Paris France

Communications affichées:

A. KHALIL, F. PUEL, Y. CHEVALIER, J-M. GALVAN, A. RIVOIRE, J.P. KLEIN
In Situ video monitoring of crystallisable emulsions: study of droplet size distribution
WCE 2010 World Congress of Emulsions, Lyon, October 12-14 **2010**

A. KHALIL, COSSON X., F. PUEL, Y. CHEVALIER, A. RIVOIRE, J.M. GALVAN, J.P.
KLEIN
Procédé de formulation par cristallisation en émulsion : Dispositif de suivi *in situ* et premières
observations
Congrès **CRISTAL 6**, CINaM 20 et 21 mai 2010, Marseille, Récents Progrès en Génie des
Procédés, Numéro 99, 266-273, **2010**, ISBN 2-910239-73-x, Ed. SFGP, Paris, France