



HAL
open science

**Contribution à l'élaboration d'un outil de simulation de
procédés de transformation physico-chimique de
matières premières issues des agro ressources :
application aux procédés de transformation de
biopolymères par extrusion réactive**

Marie-Amélie De Ville d'Avray

► **To cite this version:**

Marie-Amélie De Ville d'Avray. Contribution à l'élaboration d'un outil de simulation de procédés de transformation physico-chimique de matières premières issues des agro ressources : application aux procédés de transformation de biopolymères par extrusion réactive. Génie des procédés. Ecole Centrale Paris, 2010. Français. NNT : 2010ECAP0020 . tel-01171596

HAL Id: tel-01171596

<https://theses.hal.science/tel-01171596v1>

Submitted on 6 Jul 2015

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.



**ÉCOLE CENTRALE DES ARTS
ET MANUFACTURES
« ÉCOLE CENTRALE PARIS »**

THÈSE
présentée par

Marie-Amélie DE VILLE D'AVRAY

pour l'obtention du

GRADE DE DOCTEUR

Spécialité : Génie des procédés

Laboratoire d'accueil : Laboratoire de Génie des Procédés et Matériaux

SUJET :

**CONTRIBUTION A L'ELABORATION D'UN OUTIL DE SIMULATION DE
PROCEDES DE TRANSFORMATION PHYSICO-CHIMIQUE DE MATIERES
PREMIERES ISSUES DES AGRO-RESSOURCES :
APPLICATION AUX PROCEDES DE TRANSFORMATION DE BIOPOLYMERES
PAR EXTRUSION REACTIVE**

soutenue le : 5 juillet 2010

devant un jury composé de :

**Gilles TRYSTRAM
Arsène ISAMBERT
Yann LE GORREC
Xuan MEYER
Hélène DUCATEL
Stéphane BROCHOT**

**Président
Directeur de thèse
Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Examineur**

**Laboratoire de Génie des Procédés et Matériaux
Ecole Centrale Paris
Grande Voie des Vignes
92295 Châtenay-Malabry, France**

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au Laboratoire de Génie des Procédés et Matériaux (LGPM) de l'Ecole Centrale Paris et au sein de la société CASPEO (Orléans), dans le cadre d'une convention CIFRE.

Je tiens à remercier en premier lieu mon directeur de thèse, le Professeur Arsène ISAMBERT pour son investissement, son soutien et ses précieux conseils tout au long de ces travaux. Je remercie également Claire JOANNIS-CASSAN pour son encadrement lors de ma première année de thèse. Je remercie bien sûr Monsieur Jean-Bernard GUILLOT, directeur du LGPM, pour son accueil au sein du laboratoire et sa disponibilité, mais aussi toutes les personnes du LGPM que j'ai pu côtoyer et qui ont facilité la réalisation de cette thèse en dépit de l'éloignement géographique entre CASPEO et le LGPM.

Ce travail étant le fruit d'une collaboration avec la société CASPEO, je voudrais exprimer toute ma gratitude à toute l'équipe de CASPEO. Je remercie en particulier Marie-Véronique DURANCE et Stéphane BROCHOT, qui m'ont aidée à monter ce projet de recherche, et ont suivi de près l'avancement des travaux. Je les remercie pour leur soutien, leurs conseils et leur investissement, notamment dans la phase de relecture de ce mémoire.

Ces travaux de recherche ayant été menés dans le cadre du projet Synthons - Chimie Verte labellisé par le pôle de compétitivité Industries et Agro-ressources des régions Picardie et Champagne-Ardenne, mes remerciements s'adressent également au pôle ainsi qu'à tous les partenaires du projet. Je remercie en particulier le Centre de Valorisation des Glucides (CVG) à Amiens, où se sont déroulés les essais d'extrusion réactive et avec lequel nous avons travaillé en étroite collaboration. Que soient remerciés en particulier Hélène DUCATEL, chef de projet, Pierre FERCHAUD pour sa réactivité et son investissement dans les essais d'extrusion réactive, Nicolas AUDIC et Hassane BOUDHANI pour la partie expérimentale sur le pilote d'extrusion réactive. Les travaux et résultats obtenus au cours de cette thèse sont le fruit de nombreux échanges entre modèle et expériences, grandement facilités par le très bon contact qui s'est instauré entre nous dès le départ. Je remercie également nos interlocuteurs de la société Clextrel, Sylvie BRUNEL, Jean-Marie BOUVIER et Gilles SOUVETON.

Je remercie vivement Monsieur le Professeur Yann LE GORREC et Madame Xuan MEYER de m'avoir fait l'honneur d'être rapporteurs de mon travail, et Monsieur Gilles TRYSTRAM d'avoir accepté de présider le jury.

Je terminerai enfin par une pensée pour ma famille qui, par son soutien tout au long de ces années, m'a aidée à mener à bien ce travail de thèse.

Résumé

Le développement des bioraffineries repose sur une conception optimisée d'installations industrielles en synergie comportant un grand nombre de flux de matière et d'opérations unitaires. Le recours à des simulateurs de procédés présente un intérêt certain dans la conception, l'analyse et l'optimisation de tels procédés. Souhaitant initier le développement d'un outil de simulation adapté à ce secteur, nous nous sommes appuyés sur l'exemple d'un procédé d'oxydation de biopolymères par extrusion réactive. Les procédés d'extrusion réactive sont caractérisés par un couplage intime entre écoulement, thermique et cinétiques réactionnelles. Les modalités de ce couplage dépendent des réactions visées. Souhaitant proposer un modèle flexible, intégrable dans un simulateur statique de procédés, et permettant d'atteindre un bon compromis entre la prédictivité et la quantité d'essais nécessaires pour ajuster les paramètres du modèle, nous avons opté pour une approche de modélisation mixte reposant à la fois sur une représentation de l'écoulement à l'aide de réacteurs idéaux et sur des lois de la mécanique des fluides. L'écoulement est modélisé par une cascade de réacteurs continus parfaitement agités (RCPA) avec reflux. Chaque RCPA est caractérisé par un taux de remplissage qui dépend des conditions opératoires. Le calcul du taux de remplissage des RCPA, de la pression matière et des débits circulant entre les RCPA en régime permanent est effectué en réalisant un bilan matière sur chaque RCPA. La température matière dans chacun des RCPA est calculée grâce à un bilan thermique. La modification chimique du matériau est décrite à l'aide de trois réactions : l'oxydation dépolymérisante, la formation de groupements fonctionnels (carbonyles et carboxyles) et la dégradation thermomécanique du biopolymère sous l'effet de la chaleur et des contraintes de cisaillement. L'établissement des équations de bilan de population auxquelles on applique la méthode des moments, permet de calculer simultanément les masses molaires moyennes en nombre et en poids du polymère ainsi que la teneur en agent oxydant dans chacun des RCPA. La viscosité est reliée à masse molaire moyenne. Un algorithme de calcul itératif permet de coupler le bilan matière, le bilan thermique et le calcul réactionnel. Les données expérimentales nécessaires à la validation du modèle ont été fournies par la plate-forme expérimentale mise au point au CVG (Centre de Valorisation des Glucides, Amiens) dans le cadre du programme Synthons. Une méthode d'ajustement des paramètres du modèle à partir d'un nombre minimal de données expérimentales a été proposée, permettant d'évaluer le caractère prédictif du modèle. Le modèle d'extrusion réactive ainsi ajusté a permis de reproduire les résultats expérimentaux obtenus pour différents matériaux, débits, vitesses de rotation, et sur deux extrudeuses de taille et de configuration différentes. L'intégration du modèle d'extrusion réactive dans un simulateur de procédés - le logiciel USIM PAC - a permis de simplifier sa mise en œuvre, offre des perspectives en optimisation et dimensionnement d'équipement et rend possible la simulation de l'opération d'extrusion réactive au sein d'une chaîne de transformation complète.

Mots-clés : modélisation d'opérations unitaires, simulation de procédés, extrusion réactive, biopolymères, dépolymérisation, méthode des moments.

Title

Contribution to the elaboration of a process simulator for the physicochemical transformation of bio-based materials: application to the reactive extrusion of biopolymers

Abstract

The development of biorefineries requires integrating and optimizing plants and handling a large number of material flows and unit operations. The development of a process simulator dedicated to this field would thus be of great interest. This is what we intended to initiate by relying on the example of the oxidation of biopolymers by reactive extrusion. Reactive extrusion is characterized by a strong coupling between flow, heat transfer and reaction kinetics. This coupling depends on the desired reactions. We here intended to elaborate a flexible model, being easily integrated into a static process simulator, and enabling to reach a good compromise between the predictive character of the model and the amount of experiments required to adjust model parameters. Therefore, we adopted a hybrid modelling approach combining a flow description based on ideal reactors and continuum mechanics laws. Flow is modeled as a cascade of continuous stirred tank reactors (CSTR) with possible backflow. Flow rates between CSTRs are calculated using physical laws taking into account the operating conditions and geometric parameters of the equipment. Each CSTR is characterized by a filling ratio, which depends on the operating conditions. The calculation of steady-state filling ratio, pressure and flow rates between the CSTRs is achieved by performing a material balance in each CSTR. Material temperature in each CSTR is calculated through a thermal balance. The chemical modification of the material is described using three reactions: the oxidative depolymerization, the formation of functional groups (carbonyl and carboxyl) and the thermomechanical degradation of the biopolymer induced by heating and shearing. The number-averaged and weight-averaged molecular weight of the biopolymer and the oxidant content in each CSTR are computed simultaneously by applying the moment operation to population balance equations. Viscosity is linked to the mean molecular weight. An iterative algorithm enables to couple material balance, thermal balance and reaction kinetics. The experimental data required for model validation were provided by the experimental platform developed at the CVG (Centre de Valorisation des Glucides, Amiens, France) in the frame of the Synthons program. A method was proposed in order to adjust model parameters with a minimal number of experimental data, enabling to assess the predictive character of the model. Once the parameters were adjusted, the reactive extrusion model enabled to reproduce the experimental results obtained with different raw materials, flow rates, screw rotation speeds, and using two extruders with different size and screw configuration. The integration of the reactive extrusion model into a process simulator - the USIM PAC software - enabled to simplify its implementation. This constitutes a promising step in a perspective of process optimization and scale-up, and enables to simulate a reactive extrusion operation within a global plant simulator.

Keywords: unit operation modelling, process simulation, reactive extrusion, biopolymer, depolymerization, moment method

Table des matières

Table des illustrations	- 16 -
Introduction générale.....	- 23 -
I. Bibliographie.....	- 27 -
I.1. Modélisation et simulation en génie des procédés	- 27 -
I.1.1. Définition et intérêt	- 27 -
I.1.2. Multiplicité des modèles mathématiques en génie des procédés	- 28 -
I.1.2.1. Niveau de connaissance théorique.....	- 28 -
I.1.2.2. Méthode de représentation des phénomènes physico-chimiques.....	- 29 -
I.1.2.3. Caractère statique ou dynamique	- 34 -
I.1.2.4. Conclusion	- 35 -
I.1.3. Les simulateurs de procédés.....	- 36 -
I.1.3.1. Objectifs des simulateurs de procédés.....	- 36 -
I.1.3.2. Approche « orientée module » vs approche « orientée équation ».....	- 36 -
I.1.3.3. Le simulateur de procédés USIM PAC.....	- 37 -
I.2. Procédés de transformation de biopolymères par extrusion réactive	- 41 -
I.2.1. Introduction	- 41 -
I.2.2. Le procédé d'extrusion réactive	- 41 -
I.2.2.1. L'extrusion.....	- 41 -
I.2.2.2. La cuisson-extrusion	- 45 -
I.2.2.3. L'extrusion réactive	- 46 -
I.2.2.4. L'extrudeuse bivis corotative.....	- 48 -
I.2.2.5. Aspects énergétiques du procédé d'extrusion réactive	- 50 -
I.2.2.6. Phénomènes d'usure	- 53 -
I.2.3. Biopolymères à transformer	- 54 -
I.2.3.1. Nature chimique et structure	- 54 -
I.2.3.2. Caractérisation de la taille des macromolécules.....	- 55 -
I.2.3.3. Relations entre propriétés microscopiques et macroscopiques	- 56 -

I.2.3.4.	<i>Polysaccharides étudiés</i>	- 58 -
I.2.4.	Oxydation de polysaccharides.....	- 62 -
I.2.4.1.	<i>Principe et application</i>	- 62 -
I.2.4.2.	<i>Mécanisme réactionnel</i>	- 62 -
I.3.	Modélisation du procédé d'extrusion réactive	- 64 -
I.3.1.	Modèles fondés sur les phénomènes de transport	- 65 -
I.3.1.1.	<i>Introduction</i>	- 65 -
I.3.1.2.	<i>Modèles pour les procédés d'extrusion</i>	- 65 -
I.3.1.3.	<i>Modèles pour les procédés d'extrusion réactive</i>	- 69 -
I.3.1.4.	<i>Conclusion</i>	- 73 -
I.3.2.	Modèles fondés sur des associations de réacteurs idéaux	- 74 -
I.3.2.1.	<i>Introduction</i>	- 74 -
I.3.2.2.	<i>Modèle à dispersion axiale</i>	- 75 -
I.3.2.3.	<i>Cascade de réacteurs parfaitement agités avec reflux</i>	- 75 -
I.3.2.4.	<i>Double cascade de réacteurs parfaitement agités avec reflux</i>	- 76 -
I.3.2.5.	<i>Modélisation de procédés d'extrusion réactive</i>	- 77 -
I.3.2.6.	<i>Conclusion</i>	- 78 -
I.3.3.	Modèles issus d'une approche mixte	- 78 -
I.3.3.1.	<i>Premier modèle mixte pour une extrudeuse baxis contrarotative</i>	- 78 -
I.3.3.2.	<i>Couplage entre calcul thermomécanique et modèle de réacteurs idéaux</i>	- 80 -
I.3.3.3.	<i>Modèle de Choulak (2004)</i>	- 81 -
I.4.	Conclusion	- 102 -
I.5.	Nomenclature	- 104 -
I.6.	Références bibliographiques	- 108 -
II.	Matériel et méthodes	- 115 -
II.1.	Introduction	- 115 -
II.2.	Modèle mathématique du procédé d'extrusion réactive	- 118 -
II.2.1.	Introduction	- 118 -
II.2.2.	Modèle d'écoulement	- 119 -
II.2.2.1.	<i>Écoulement dans la zone de transport solide</i>	- 119 -
II.2.2.2.	<i>Écoulement dans la zone de transport à l'état fondu</i>	- 121 -
II.2.2.3.	<i>Écoulement dans la filière</i>	- 132 -

II.2.3.	Modèle thermique	- 133 -
II.2.3.1.	<i>Calcul de la température matière dans les réacteurs</i>	- 133 -
II.2.3.2.	<i>Calcul de l'EMS et de l'ETS</i>	- 135 -
II.2.4.	Modèle réactionnel : exemple de la cationisation de l'amidon	- 136 -
II.2.4.1.	<i>Modèle cinétique de la réaction de cationisation de l'amidon</i>	- 136 -
II.2.4.2.	<i>Loi de comportement rhéologique de l'amidon</i>	- 139 -
II.2.4.3.	<i>Intégration du modèle de cationisation dans le modèle d'extrusion réactive</i> ..	- 140 -
II.2.5.	Modèle réactionnel : exemple de l'oxydation de polysaccharides.....	- 143 -
II.2.5.1.	<i>Introduction</i>	- 143 -
II.2.5.2.	<i>Modélisation de la cinétique réactionnelle</i>	- 144 -
II.2.5.3.	<i>Evolution de la viscosité en fonction de la masse moléculaire moyenne</i>	- 158 -
II.2.6.	Aspects techniques liés à la simulation numérique	- 160 -
II.2.6.1.	<i>Discrétisation du profil de vis</i>	- 160 -
II.2.6.2.	<i>Couplage écoulement/thermique/réaction</i>	- 161 -
II.2.6.3.	<i>Intégration du modèle d'extrusion réactive dans USIM PAC</i>	- 162 -
II.3.	Validation du modèle d'écoulement	- 163 -
II.3.1.	Introduction	- 163 -
II.3.2.	Analyse de sensibilité.....	- 164 -
II.3.2.1.	<i>Paramètres opératoires</i>	- 164 -
II.3.2.2.	<i>Analyse des résultats de simulation</i>	- 167 -
II.3.3.	Validation du modèle d'écoulement par mesure de la DTS.....	- 168 -
II.3.3.1.	<i>Protocole de mesure expérimentale de la DTS</i>	- 168 -
II.3.3.2.	<i>Conditions opératoires</i>	- 170 -
II.4.	Validation du modèle d'extrusion réactive	- 173 -
II.4.1.	Introduction	- 173 -
II.4.2.	Cas de la réaction de cationisation de l'amidon	- 173 -
II.4.3.	Cas de la réaction d'oxydation de polysaccharides.....	- 177 -
II.4.3.1.	<i>Dispositif expérimental</i>	- 178 -
II.4.3.2.	<i>Conditions opératoires pour les essais d'oxydation</i>	- 180 -
II.4.3.3.	<i>Méthodes de caractérisation du niveau de transformation des produits</i>	- 182 -
II.4.3.4.	<i>Ajustement des paramètres d'entrée du modèle</i>	- 186 -
II.4.3.5.	<i>Simulation numérique dans USIM PAC</i>	- 192 -
II.4.3.6.	<i>Analyse de sensibilité sur le modèle d'oxydation par extrusion réactive</i>	- 193 -
II.5.	Nomenclature.....	- 195 -

II.6. Références bibliographiques	- 199 -
III. Résultats et discussion	- 203 -
III.1. Validation du modèle d'écoulement	- 203 -
III.1.1. Analyse de sensibilité sur le modèle d'extrusion (non réactive).....	- 203 -
III.1.1.1. Effet du débit d'alimentation	- 206 -
III.1.1.2. Effet de la vitesse de rotation des vis.....	- 209 -
III.1.1.3. Effet de la masse volumique	- 213 -
III.1.1.4. Effet des propriétés thermiques du matériau.....	- 215 -
III.1.1.5. Effet de la viscosité du matériau.....	- 217 -
III.1.1.6. Effet de la température de régulation du fourreau.....	- 219 -
III.1.1.7. Effet de la caractéristique de la filière	- 220 -
III.1.1.8. Effet du volume libre de la filière	- 222 -
III.1.1.9. Effet du profil de vis	- 223 -
III.1.1.10. Conclusion.....	- 229 -
III.1.2. Etude expérimentale de l'effet des paramètres opératoires sur la DTS	- 230 -
III.1.2.1. Introduction	- 230 -
III.1.2.2. Contrôle des débits de sortie	- 231 -
III.1.2.3. Analyse des mesures de t_{\min} et t_{\max}	- 232 -
III.1.2.4. Analyse des courbes de DTS obtenues par colorimétrie	- 234 -
III.1.2.5. Simulation.....	- 242 -
III.1.2.6. Conclusion.....	- 247 -
III.2. Validation du modèle d'extrusion réactive : cas de la réaction de cationisation de l'amidon.....	- 248 -
III.2.1. Introduction	- 248 -
III.2.2. Effet du débit d'alimentation.....	- 248 -
III.2.3. Effet de la vitesse de rotation des vis	- 251 -
III.2.4. Effet de la température de régulation du fourreau.....	- 255 -
III.2.5. Effet du profil de vis.....	- 257 -
III.2.6. Changement de taille d'extrudeuse	- 260 -
III.2.7. Conclusion.....	- 261 -
III.3. Validation du modèle d'extrusion réactive : cas de la réaction d'oxydation de biopolymères	- 263 -
III.3.1. Introduction	- 263 -

III.3.2.	Ajustement du nombre de RCPA	- 264 -
III.3.3.	Simulations à viscosité constante et sans réaction	- 271 -
III.3.4.	Analyse des résultats expérimentaux d'oxydation	- 276 -
III.3.4.1.	<i>Analyse de la dégradation macromoléculaire</i>	- 276 -
III.3.4.2.	<i>Analyse des mesures d'EMS</i>	- 278 -
III.3.4.3.	<i>Analyse de la fonctionnalisation des molécules</i>	- 282 -
III.3.5.	Ajustement des paramètres rhéocinétiques	- 285 -
III.3.6.	Comparaison des valeurs expérimentales et simulées	- 286 -
III.3.6.1.	<i>Simulation des masses molaires moyennes finales</i>	- 286 -
III.3.6.2.	<i>Simulation des quantités de groupements CO et COOH formés</i>	- 287 -
III.3.6.3.	<i>Simulation des EMS</i>	- 288 -
III.3.6.4.	<i>Conclusion</i>	- 292 -
III.3.7.	Analyse de sensibilité sur le modèle d'oxydation par extrusion réactive ..	- 292 -
III.3.7.1.	<i>Effet du débit d'alimentation</i>	- 295 -
III.3.7.2.	<i>Effet de la vitesse de rotation</i>	- 296 -
III.3.7.3.	<i>Effet des constantes cinétiques κ_1 et κ_2</i>	- 298 -
III.3.7.4.	<i>Effet des paramètres de dégradation thermomécanique (k_{30} et ζ)</i>	- 299 -
III.3.7.5.	<i>Effet des paramètres de la loi de viscosité (K et α)</i>	- 300 -
III.3.7.6.	<i>Effet de la teneur initiale en agent oxydant</i>	- 301 -
III.3.7.7.	<i>Conclusion</i>	- 302 -
III.4.	Apport de l'intégration du modèle d'extrusion réactive dans le simulateur	
USIM PAC	- 303 -
III.4.1.	Flexibilité dans la description de la matière	- 304 -
III.4.2.	Simulation de chaînes de transformation complètes	- 306 -
III.5.	Nomenclature	- 307 -
III.6.	Références bibliographiques	- 309 -
Conclusion et perspectives	- 311 -
Valorisation scientifique	- 315 -

Table des illustrations

Figures

Figure 1. Élément de volume du milieu continu

Figure 2. Représentation de l'écoulement dans un réacteur piston

Figure 3. Représentation de la fonction de distribution des temps de séjour pour un RP sous forme d'une distribution de Dirac

Figure 4. Représentation de l'écoulement dans un RCPA

Figure 5. Représentation de la fonction de distribution des temps de séjour pour un RCPA

Figure 6. Fonctionnement du simulateur statique USIM PAC (Brochot et al. (2002))

Figure 7. Vue générale d'une extrudeuse bivis (d'après documentation CLEXTRAL)

Figure 8. Différentes configurations d'extrudeuses bivis (Janssen (1978))

Figure 9. Vis autonettoyantes (Janssen (1978))

Figure 10. Géométrie, coupe transversale de la zone d'interpénétration et mode d'écoulement (Vergnes et Chapet (2001))

Figure 11. Éléments malaxeurs et blocs d'éléments malaxeurs (d'après documentation CLEXTRAL)

Figure 12. (a) Géométrie du chenal au niveau d'une paire de disques malaxeurs ; (b) Profil de pression loin de la zone d'interpénétration, en fonction de l'angle de rotation θ (Elsey (2002))

Figure 13. Bilan énergétique du système « extrudeuse »

Figure 14. Représentation de liaisons glycosidiques (Campbell (2006))

Figure 15. Structure chimique de l'amylose (Knill et Kennedy (2005))

Figure 16. Structure chimique de l'amylopectine (Knill et Kennedy (2005))

Figure 17. Structure chimique du glucomannane de konjac (Alonso-Sande et al. (2009))

Figure 18. Oxydation d'amidon avec de l'hypochlorite : dépolymérisation et formation de carbonyles (CO) et carboxyles (COOH)

Figure 19. Algorithme de calcul utilisé dans la version non réactive du logiciel Ludovic (Berzin (1998))

Figure 20. Principe du calcul du degré d'avancement de la réaction le long des vis dans le logiciel Ludovic (Berzin (1998))

Figure 21. Profils de pression au niveau des éléments restrictifs (Berzin (1998))

Figure 22. Modèle avec cascade de réacteurs parfaitement agités avec reflux (Q = débit net vers l'aval ; Q_d =débit direct ; Q_r =débit de reflux)

Figure 23. Modèle avec double cascade de réacteurs parfaitement agités avec reflux (Q = débit net vers l'aval ; Q_d =débit direct ; Q_r =débit de reflux) (Puaux et al. (2000))

Figure 24. Zones fonctionnelles de l'extrudeuse bivis contrarotative (De Graff et al. (1997))

Figure 25. Déplacement des chambres en C (De Graff et al. (1997))

- Figure 26. Modélisation de l'écoulement dans une zone non remplie à l'aide d'une cascade de RCPA (Choulak (2004))
- Figure 27. Modélisation de l'écoulement au voisinage d'une zone remplie (Choulak (2004))
- Figure 28. Calcul de l'angle ψ caractérisant la zone d'interpénétration des vis
- Figure 29. Configuration « déroulée » de l'écoulement dans les chenaux de vis (Wang et White (1989))
- Figure 30. Mécanisme d'écoulement dans les pas direct et inverse (Vergnes et Chapet (2001))
- Figure 31. Discrétisation du profil de vis en n éléments
- Figure 32. Allure générale de la DTS en extrudeuse baxis corotative (Choulak (2004))
- Figure 33. Comparaison entre les DTS simulées et expérimentales pour différents débits (Choulak (2004))
- Figure 34. Comparaison entre les DTS simulées et expérimentales pour différentes vitesses de rotation (Choulak (2004))
- Figure 35. Bloc d'éléments malaxeurs décalés à $+25,7^\circ$ (photo prise au CVG)
- Figure 36. Schéma d'écoulement observé dans un bloc d'éléments malaxeurs décalés à 30° suivis d'un élément à pas inverse (Carneiro et al. (1999))
- Figure 37. Schéma d'écoulement observé dans un bloc d'éléments malaxeurs décalés à $+60^\circ$ (Carneiro et al. (1999))
- Figure 38. Schéma d'écoulement observé dans un bloc d'éléments malaxeurs décalés à 90° (Carneiro et al. (1999))
- Figure 39. Comparaison des débits prédits par les modèles d'écoulement dans les blocs malaxeurs en fonction de l'angle de décalage (Elsey (2002))
- Figure 40. Composantes aval (courbe supérieure) et amont (courbe inférieure) des débits prédits par les modèles d'écoulement dans les blocs malaxeurs en fonction de l'angle de décalage (Elsey (2002))
- Figure 41. Démarche de validation du modèle d'extrusion réactive
- Figure 42. Modèle global d'extrusion réactive comportant trois zones fonctionnelles
- Figure 43. Schéma de l'écoulement du solide dans la zone d'alimentation d'une extrudeuse baxis corotative (d'après Wong et al. (2000))
- Figure 44. Représentation de l'écoulement à l'aide d'une cascade de RCPA avec reflux (Choulak (2004))
- Figure 45. Débit de cisaillement généré dans un réacteur représentant un élément de vis à pas direct
- Figure 46. Débit de cisaillement généré dans un réacteur représentant un élément de vis à pas inverse
- Figure 47. Subdivision du débit de cisaillement au niveau des blocs malaxeurs (Carneiro et al., 1999)
- Figure 48. Subdivision des débits de cisaillement et de contre-pression au niveau des blocs malaxeurs
- Figure 49. Modèle d'écoulement au voisinage d'un élément restrictif précédé d'un bloc malaxeur
- Figure 50. Viscosité d'un polymère linéaire fondu en fonction de la masse molaire moyenne en poids (Chung (2000))
- Figure 51. Méthode de simulation du procédé d'extrusion réactive (n =nombre de RCPA, y =taux de remplissage des RCPA, Q_{in} =débits nets entrants, Q_{out} =débits nets sortants, η =viscosité, c_{ox} =concentration en oxydant, $p^{(0)}$ =moment d'ordre 0 de la distribution des masses molaires, $p^{(2)}$ =moment d'ordre 2 de la distribution des masses molaires, EMS =énergie mécanique spécifique)
- Figure 52. Modèle de représentation des couleurs $L^*a^*b^*$

Figure 53. Méthode de caractérisation du niveau de transformation des produits d'oxydation par extrusion réactive

Figure 54. Représentation schématique de la méthode d'ajustement des paramètres rhéocinétiques

Figure 55. Effet du débit d'alimentation sur le taux de remplissage

Figure 56. Effet du débit d'alimentation sur la DTS

Figure 57. Effet du débit d'alimentation sur la pression

Figure 58. Effet du débit d'alimentation sur la température matière

Figure 59. Effet de la vitesse de rotation sur le taux de remplissage

Figure 60. Effet de la vitesse de rotation sur la DTS

Figure 61. Effet de la vitesse de rotation sur la pression

Figure 62. Effet de la vitesse de rotation sur la température matière

Figure 63. Effet de la masse volumique du matériau sur le taux de remplissage

Figure 64. Effet de la masse volumique du matériau sur la DTS

Figure 65. Effet de la masse volumique du matériau sur la température

Figure 66. Effet de la chaleur spécifique du matériau traité sur son profil de température

Figure 67. Effet de la conductivité thermique du matériau traité sur son profil de température

Figure 68. Effet de la viscosité du matériau traité sur le taux de remplissage

Figure 69. Effet de la viscosité du matériau traité sur la pression

Figure 70. Effet de la viscosité du matériau traité sur la température

Figure 71. Effet de la température de régulation du fourreau sur la température matière

Figure 72. Effet de la caractéristique de la filière sur le taux de remplissage

Figure 73. Effet de la caractéristique de la filière sur la pression

Figure 74. Effet du volume libre de la filière sur la courbe de DTS

Figure 75. Profil de vis utilisé dans les expériences de visualisation d'écoulements de Carneiro et al. (1999)

Figure 76. Valeurs de t_2 simulées en fonction des valeurs mesurées par Carneiro et al. (1999) (modèle de Choulak)

Figure 77. Valeurs de t_2 simulées en fonction des valeurs mesurées par Carneiro et al. (1999) (modèle avec subdivision des flux au niveau des malaxeurs)

Figure 78. Effet du nombre d'éléments malaxeurs sur le temps de séjour (essais 13, 4 et 14)

Figure 79. Courbes expérimentales de DTS obtenues au CVG (essais A1 à A8, sans oxydant)

Figure 80. Courbes expérimentales de DTS obtenues au CVG (essais A9 à A19, en présence d'oxydant)

Figure 81. Temps de séjour moyen obtenu par les mesures colorimétriques de DTS en fonction du temps de séjour médian calculé à partir des valeurs de t_{\min} et t_{\max}

Figure 82. Ecart-type de la DTS obtenue par les mesures colorimétriques en fonction de la durée de perception du traceur en sortie de filière

Figure 83. Comparaison des temps de séjour moyens mesurés en l'absence et en présence de l'agent oxydant

Figure 84. Comparaison des écart-types mesurés sur les courbes de DTS en l'absence et en présence de l'agent oxydant

Figure 85. Comparaison des courbes expérimentales de DTS pour les essais A10 et A11

Figure 86. Comparaison des temps de séjour moyens mesurés en l'absence et en présence de l'agent oxydant, avec erreurs de mesure

Figure 87. Comparaison des écart-types mesurés en l'absence et en présence de l'agent oxydant, avec erreurs de mesure

Figure 88. Détermination des valeurs théoriques de t_{\min} et t_{\max} à partir de la courbe de DTS simulée

Figure 89. Courbes de DTS simulées pour les essais sans oxydant - modèle à 25 RCPA

Figure 90. Courbes de DTS simulées pour les essais avec oxydant - modèle à 20 RCPA

Figure 91. Comparaison des temps de séjour moyens mesurés et simulés pour les essais sans oxydant - modèle à 25 RCPA

Figure 92. Comparaison des temps de séjour moyens mesurés et simulés pour les essais avec oxydant - modèle à 20 RCPA

Figure 93. Effet du débit d'alimentation sur le temps de séjour cumulé : simulations modèle RCPA

Figure 94. Evolution de la température et du temps de séjour le long des vis pour différents débits : résultat de simulation obtenus en utilisant le logiciel Ludovic (Tara (2005))

Figure 95. Effet du débit d'alimentation sur la température matière : simulations modèle RCPA

Figure 96. Effet du débit d'alimentation sur le DS le long des vis : simulations modèle RCPA

Figure 97. Evolution du DS le long des vis pour différents débits : résultat de simulation obtenus en utilisant le logiciel Ludovic (Tara (2005))

Figure 98. Effet de la vitesse de rotation sur le temps de séjour moyen cumulé : simulations modèle RCPA

Figure 99. Effet de la vitesse de rotation sur la température matière : simulations modèle RCPA

Figure 100. Effet de la vitesse de rotation sur le DS : simulations modèle RCPA

Figure 101. Evolution du temps de séjour et de la température le long des vis pour différentes vitesse de rotation des vis : résultat de simulation obtenus en utilisant le logiciel Ludovic (Tara (2005))

Figure 102. Evolution du DS le long des vis pour différentes vitesse de rotation : résultat de simulation obtenus en utilisant le logiciel Ludovic (Tara (2005))

Figure 103. Effet de la température de régulation du fourreau sur la température matière : simulations modèle RCPA

Figure 104. Effet de la température de régulation du fourreau sur le DS : simulations modèle RCPA

Figure 105. Evolution du DS le long des vis pour deux températures de régulation du fourreau : résultat de simulation obtenus en utilisant le logiciel Ludovic (Tara (2005))

Figure 106. Temps de séjour cumulé pour les profils 2 et 3 : simulations modèle RCPA

Figure 107. Evolution de la température matière le long des vis pour les profils 2 et 3 : simulations modèle RCPA

Figure 108. Evolution du temps de séjour et de la température matière le long des vis pour les profils 2 et 3 : résultat de simulation obtenus en utilisant le logiciel Ludovic (Tara (2005))

Figure 109. Evolution du DS le long des vis pour les profils 2 et 3 : simulations modèle RCPA

Figure 110. Evolution du DS le long des vis pour les profils 2 et 3 : résultat de simulation obtenus en utilisant le logiciel Ludovic (Tara (2005))

Figure 111. Comparaison des DS calculés et mesurés pour une extrudeuse BC45 (Gauche : effet du débit à 240 $\text{tr} \cdot \text{min}^{-1}$; Droite : effet de la vitesse de rotation à 20 kg/h)

Figure 112. Effet de la position d'injection de l'oxydant sur la durée de perception du traceur coloré en sortie de filière

Figure 113. Durées de perception du traceur coloré en sortie mesurées lors des essais B7 à B14 sur la BC21

Figure 114. Effet de la présence de l'oxydant sur les caractéristiques de la DTS (essais B16 et B18)

Figure 115. Effet de la teneur en oxydant sur les caractéristiques de la DTS (essais B19 et B20)

Figure 116. Ecart relatif entre les valeurs mesurées et simulées de $(t_{\max}-t_{\min})$ en fonction du nombre de RCPA pris pour les simulations

Figure 117. Résultats de simulation à viscosité constante : courbes de DTS

Figure 118. Résultats de simulation à viscosité constante : pression matière le long des vis (BC21)

Figure 119. Résultats de simulation à viscosité constante : pression matière le long des vis (EV32)

Figure 120. Résultats de simulation à viscosité constante : taux de remplissage le long des vis (BC21)

Figure 121. Résultats de simulation à viscosité constante : taux de remplissage le long des vis (EV32)

Figure 122. Résultats de simulation à viscosité constante : température matière le long des vis

Figure 123. EMS mesurées lors des essais B1 à B6 (oxydation d'amidon pré-gélatinisé sur BC21)

Figure 124. EMS mesurées lors des essais B7 à B14 (oxydation de farine de konjac sur BC21)

Figure 125. Viscosité intrinsèque d'amidons de pomme de terre extrudés en fonction de l'EMS (Della Valle et al. (1995))

Figure 126. Viscosités intrinsèques estimées en fonction des valeurs d'EMS (valeurs expérimentales recueillies au CVG)

Figure 127. Description schématique des effets du débit et de la concentration initiale en oxydant sur l'EMS dans le cas d'un procédé d'oxydation par extrusion réactive (+ : effet positif ; - : effet négatif)

Figure 128. Mesures des quantités de groupements (CO+COOH) formés (oxydation d'amidon pré-gélatinisé sur BC21)

Figure 129. Mesures des quantités de groupements (CO+COOH) formés (oxydation de farine de konjac sur BC21)

Figure 130. Valeurs expérimentales et résultats de simulation pour la masse molaire moyenne en poids des produits d'oxydation par extrusion réactive

Figure 131. Somme des teneurs en groupements CO et COOH mesurées en fonction des valeurs simulées

Figure 132. EMS mesurées en fonction des EMS simulées

Figure 133. EMS mesurées en fonction des EMS simulées (modèle avec viscosité dépendant à la fois de la masse molaire moyenne et de la vitesse de cisaillement)

Figure 134. Effet du débit d'alimentation sur la formation de groupements CO et COOH

Figure 135. Effet du débit d'alimentation sur la masse molaire moyenne en nombre du biopolymère

Figure 136. Effet de la vitesse de rotation sur la DTS

Figure 137. Effet de la vitesse de rotation sur la température matière

Figure 138. Effet de la vitesse de rotation sur la formation de groupements CO et COOH

Figure 139. Effet de la constante cinétique κ_1 sur la masse molaire moyenne en nombre

Figure 140. Effet de la constante cinétique κ_2 sur la formation de groupements CO et COOH

Figure 141. Effet du paramètre ζ sur la masse molaire moyenne en nombre

Figure 142. Effet du paramètre K sur la température matière

Figure 143. Effet du paramètre K sur la pression matière

Figure 144. Effet de la teneur initiale en oxydant sur la formation de groupements CO et COOH

Figure 145. Effet de la teneur initiale en oxydant sur la masse molaire moyenne en nombre

Figure 146. Exemples de critères de description d'un matériau de type amidon

Tableaux

Tableau 1. Principales caractéristiques fonctionnelles des extrudeuses (d'après Vergnes et Chapet (2001))

Tableau 2. Calcul des dissipations visqueuses dans une extrudeuse baxis corotative (Martelli (1982))

Tableau 3. Expression des débits sortant des réacteurs en fonction du type d'élément représenté

Tableau 4. Expression des débits nets sortant et entrant pour les différents réacteurs du profil

Tableau 5. Valeurs des paramètres cinétiques obtenues expérimentalement (Tara (2005))

Tableau 6. Valeurs des paramètres de la loi de comportement rhéologique de l'amidon (Tara (2005))

Tableau 7. Valeurs de Z_{nm}

Tableau 8. Profil de vis utilisé pour l'analyse de sensibilité sur les paramètres du modèle (les éléments soulignés correspondent aux éléments restrictifs du profil)

Tableau 9. Fractions positive et négative du débit de cisaillement dans les éléments malaxeurs

Tableau 10. Liste des paramètres d'entrée étudiés pour l'analyse de sensibilité sur le modèle non réactif

Tableau 11. Conditions opératoires utilisées pour la validation du modèle d'écoulement

Tableau 12. Profil de vis n°2 utilisé pour la BC21 (Tara (2005))

Tableau 13. Profil de vis n°3 utilisé pour la BC21 (Tara (2005))

Tableau 14. Profil de température de régulation du fourreau pour la BC21 (Tara (2005))

Tableau 15. Profil de vis utilisé pour la BC45 (Tara (2005))

Tableau 16. Profil de température de régulation du fourreau pour la BC45 (Tara (2005))

Tableau 17. Essais de cationisation par extrusion réactive réalisés par Tara (2005)

Tableau 18. Profil de vis utilisé pour les essais d'oxydation sur la BC21

Tableau 19. Profil de vis utilisé pour les essais d'oxydation sur l'EV32

Tableau 20. Profil de température de régulation du fourreau pour la BC21

Tableau 21. Profil de température de régulation du fourreau pour l'EV32

Tableau 22. Essais d'oxydation en présence de peroxyde d'hydrogène

Tableau 23. Mode de détermination des valeurs des paramètres d'entrée du modèle

Tableau 24. Valeurs de x_{av} et x_{am} prises pour les simulations en fonction du type d'élément de vis

Tableau 25. Liste des essais d'oxydation signalant les données expérimentales utilisées pour l'ajustement des paramètres rhéocinétiques du modèle

Tableau 26. Liste des paramètres d'entrée étudiés (analyse sur modèle complet d'oxydation par extrusion réactive)

Tableau 27. Effets d'une augmentation de 20% des valeurs des paramètres du modèle

Tableau 28. Effets d'une diminution de 20% des valeurs des paramètres du modèle

Tableau 29. Résultats des essais d'extrusion réalisés par Carneiro et al. (1999)

Tableau 30. Fractions amont et aval du débit de cisaillement dans les blocs malaxeurs en fonction de l'angle de décalage

Tableau 31. Résultats de simulation correspondant aux essais expérimentaux du Tableau 29

Tableau 32. Débits de sortie mesurés

Tableau 33. Mesure expérimentale des temps de séjour minimum et maximum de perception du traceur coloré en sortie (extrusion d'amidon pré-gel à 65% de MS, avec 0 ou 5% d'agent oxydant)

Tableau 34. Valeurs du temps de séjour moyen et de la variance déterminées d'après les courbes expérimentales de DTS

Tableau 35. Temps de séjour moyens et écart-types estimés pour les essais répétés

Tableau 36. Pourcentage d'erreur sur les temps de séjour moyens et les écart-types pour les essais répétés

Tableau 37. Mesure expérimentale des temps de séjour minimum et maximum de perception du traceur coloré en sortie (extrusion de farine de konjac en présence de peroxyde d'hydrogène)

Tableau 38. Conditions opératoires utilisées pour les simulations à viscosité constante sans réaction

Tableau 39. Comparaison des paramètres opératoires simulés pour la BC21 et pour l'EV32

Tableau 40. Estimation des masses molaires moyennes d'après les mesures de viscosité en solution (Amidon pré-gélatinisé : $K_{MHSS}=1.3 \times 10^{-2}$, $a_{MHSS}=0.68$; Konjac: $K_{MHSS}=5.96 \times 10^{-2}$, $a_{MHSS}=0.7317$)

Tableau 41. Mesures de l'EMS pour les différents essais d'oxydation

Tableau 42. Résultats d'oxydation : mesure de la quantité de groupements CO et COOH formés

Tableau 43. Valeurs expérimentales utilisées pour caler les paramètres rhéocinétiques

Tableau 44. Valeurs des paramètres rhéocinétiques après ajustement sur les données expérimentales

Tableau 45. Valeurs expérimentales utilisées pour caler les paramètres rhéocinétiques

Tableau 46. Valeurs des paramètres rhéocinétiques après ajustement sur les données expérimentales

Tableau 47. Effets d'une augmentation de 20% des valeurs des paramètres du modèle

Tableau 48. Effets d'une diminution de 20% des valeurs des paramètres du modèle

Introduction générale

Le concept de « bioraffinerie », né dans les années 1980 et fondé sur le fait que les plantes cultivées sont le réservoir d'une multitude de molécules aux propriétés diverses (structure, réserve, activité biologique), rencontre aujourd'hui un regain d'intérêt. Ce concept repose sur le modèle de la raffinerie pétrolière, mais consiste à fractionner la plante, à purifier et transformer les différents éléments afin d'obtenir des produits aux usages divers (énergétique, polymères, tensioactifs, solvants, agromatériaux...).

On distingue trois voies dans l'utilisation industrielle des agro-ressources :

1. La voie « syngas » : valorisation thermochimique de la biomasse à des fins énergétiques ;
2. La voie biochimique : conversion de la biomasse par combinaison de transformations biologiques et chimiques ;
3. La voie physico-chimique : transformation des propriétés de la biomasse par combinaison de traitements physiques et chimiques.

Ces trois voies font actuellement l'objet d'importants travaux de recherche visant à mettre en place de nouvelles plateformes industrielles de transformation de matériaux issus des agro-ressources. Dans ce contexte de conception et d'optimisation de procédés complexes comportant un grand nombre de flux de matière et de chaleur, la modélisation et la simulation de procédés constituent de précieux outils. Les modèles mathématiques permettent notamment de capitaliser la connaissance sur un procédé, de comprendre les facteurs qui gouvernent leur performance, et de remplacer des essais expérimentaux parfois longs et coûteux par l'expérimentation logicielle.

Les travaux menés au cours de cette thèse visent à contribuer à l'élaboration d'un outil de simulation de procédés de transformation de matériaux issus des agro-ressources par voie physico-chimique. Ce travail de recherche s'inscrit dans le projet d'extension aux agro-industries de l'activité de la société CASPEO, spécialisée dans l'analyse et l'optimisation de procédés de traitement des solides divisés dans le domaine minéral. L'activité de R&D de CASPEO est organisée autour de trois axes : l'ingénierie du bilan matière, le développement de modèles mathématiques d'opérations unitaires et la simulation de procédés. Initialement développée pour l'industrie minérale et utilisée par la suite pour l'optimisation des procédés de traitement des déchets, le simulateur de procédés USIM PAC utilisé et commercialisé par CASPEO est suffisamment flexible pour pouvoir être potentiellement adaptable à tout

procédé de traitement physico-chimique de matières solides. Il s'agit d'un simulateur statique permettant de réaliser des simulations de chaînes de transformation complètes comprenant éventuellement des circuits de recyclage. Dans un contexte de généralisation du concept de « bioraffinerie » et de conception de chaînes de transformations intégrées et optimisées, un tel outil revêt un intérêt certain. En effet, les procédés de transformation industrielle des agro-ressources font intervenir des opérations unitaires dont les principes se rapprochent des opérations de traitement utilisées dans l'industrie minérale ou dans le traitement des déchets : réductions granulométriques, séparations gravimétriques, séparations solide/liquide, déshydratation, mélange, réactions chimiques. Parmi les modèles mathématiques d'opérations unitaires disponibles dans la bibliothèque de modèles du logiciel USIM PAC, certains peuvent être utilisés tels quels pour des procédés de transformation de matériaux issus des agro-ressources ; d'autres pourraient être utilisés après modification ; enfin, de nouveaux modèles spécifiques doivent être développés. Les travaux de recherche effectués au cours de cette thèse visent à initier le développement d'un outil de simulation de procédés dédié aux procédés de transformation physico-chimique de matériaux issus des agro-ressources, en explorant notamment la possibilité et l'intérêt de l'utilisation de la plate-forme de simulation USIM PAC dans ce domaine.

La démarche de recherche présentée ici s'est inscrite dans la participation de la société CASPEO au programme Synthons-Chimie Verte piloté par le CVG (Centre de Valorisation des Glucides, Amiens) dans le cadre du pôle de compétitivité Industries et Agro Ressources (régions Picardie et Champagne-Ardennes). Ce programme visait à mettre au point des procédés innovants de production d'intermédiaires de synthèse, ou « synthons » pour la chimie et la cosmétique par transformation physico-chimique de polysaccharides issus de ressources renouvelables. Une des technologies-clé de ce programme est l'extrusion réactive, qui consiste à utiliser une extrudeuse comme réacteur chimique continu pour la modification de matériaux hautement visqueux. Le programme Synthons a constitué un bon cadre d'étude pour cette thèse, car les procédés étudiés comprennent un ensemble d'opérations unitaires à l'origine de transformations physico-chimiques d'une matière première constituée de polymères d'origine végétale. En tant que partenaire du projet Synthons, CASPEO était chargé de la modélisation mathématique du procédé d'extrusion réactive, en collaboration avec le CVG qui disposait d'une plate-forme d'expérimentation pour la conduite d'essais d'extrusion réactive. Les travaux de modélisation se sont nourris de nombreux allers/retours entre essais expérimentaux et modèle, et ce dès le début du projet. Le travail de modélisation a également contribué au développement des procédés. En effet, toute démarche de

modélisation mathématique amène à un questionnement qui favorise le progrès dans la compréhension des phénomènes mis en jeu au cours du processus étudié. Chercher à développer un modèle mathématique d'un procédé avant même que celui-ci ait été mis au point est donc bénéfique au développement du procédé lui-même. Une fois développé et validé expérimentalement, le modèle constitue alors un outil d'expérimentation logicielle pour l'optimisation du procédé, permettant de prévoir les transformations du produit à partir des conditions opératoires et des caractéristiques du flux d'alimentation. Du fait de la participation au projet Synthons, nous avons pris appui sur le procédé d'extrusion réactive pour mener à bien notre démarche de recherche. Commencant par proposer un modèle mathématique pour le procédé d'extrusion réactive et en particulier pour les réactions spécifiquement étudiées au CVG, nous avons ensuite exploré la possibilité et l'intérêt de l'intégration du modèle dans le simulateur USIM PAC.

Ce mémoire de thèse s'organise en trois parties. Dans le premier chapitre, nous commençons par rappeler l'intérêt de la modélisation et de la simulation en génie des procédés ainsi que les principaux simulateurs de procédés disponibles. Puis nous présentons les procédés d'extrusion réactive étudiés spécifiquement dans le cadre de cette thèse, ainsi qu'une synthèse bibliographique sur l'état de l'art en modélisation de procédés d'extrusion réactive.

La seconde partie du mémoire présente les matériels et méthodes utilisées. Nous commençons par présenter le modèle mathématique d'extrusion réactive à proprement parler, c'est-à-dire les méthodes de modélisation et de calcul utilisées pour représenter le transport et les transformations chimiques du matériau au cours de l'opération unitaire, ainsi que la méthode adoptée pour l'intégration du modèle au sein du simulateur de procédés USIM PAC. Puis vient la présentation de la méthode de validation du modèle, qui s'appuie à la fois sur des analyses de sensibilité et sur des données expérimentales recueillies lors des essais menés au CVG.

Dans la troisième partie, nous présentons les résultats de la validation expérimentale du modèle. Nous analysons le caractère prédictif du modèle et ses potentialités en tant qu'élément intégrable dans un simulateur de procédés global comportant un enchaînement d'opérations unitaires. Nous montrons l'intérêt et l'adaptabilité du simulateur USIM PAC pour la simulation de procédés de transformation physico-chimique de matériaux issus de la biomasse.

L'originalité des travaux réalisés au cours de cette thèse réside notamment dans les points suivants :

- Développement d'un modèle statique du procédé d'extrusion réactive à partir d'un modèle dynamique reposant sur une approche couplée génie chimique/mécanique des fluides (Choulak (2004));
- Modification du modèle d'écoulement de Choulak (2004) afin de prendre en compte les schémas d'écoulement propres aux blocs malaxeurs ;
- Intégration de modèles réactionnels utilisant la méthode des moments pour le calcul de l'évolution de la distribution des masses molaires du matériau au cours du procédé d'extrusion réactive ;
- Proposition d'une méthode d'ajustement des paramètres du modèle avec un nombre minimal d'essais pilotes ;
- Développement et intégration d'un modèle simplifié d'une opération de séchage sur cylindre dans le simulateur USIM PAC.

I. Bibliographie

Après avoir rappelé l'intérêt de la modélisation et de la simulation en génie des procédés, nous exposerons le principe du procédé d'extrusion réactive ainsi que les connaissances disponibles sur les réactions étudiées dans le cadre de cette thèse. Enfin, nous présenterons une synthèse bibliographique sur l'état de l'art en modélisation des procédés d'extrusion réactive.

I.1. Modélisation et simulation en génie des procédés

I.1.1. Définition et intérêt

La mise en œuvre, l'optimisation et le contrôle d'un procédé complexe nécessitent de comprendre les facteurs qui gouvernent les performances de ce procédé. Cet objectif peut être approché en ayant recours à la modélisation. La démarche de modélisation mathématique d'un système consiste à construire un outil mathématique reliant les sorties du système à ses entrées. En génie des procédés, les intérêts de la modélisation et de la simulation, qui consiste en l'étude du procédé par la manipulation de sa représentation mathématique, sont multiples (Himmelblau et Bischoff (1968)). Tout d'abord, le développement d'un modèle mathématique permet d'améliorer la connaissance et la compréhension du système, car la démarche de modélisation mathématique amène inévitablement à un questionnement qui favorise le progrès dans la compréhension des phénomènes mis en jeu. Les modèles ont donc un rôle éducatif certain. Disposer d'un modèle mathématique d'une opération unitaire donnée permet le calcul de paramètres difficilement mesurables ou inaccessibles et l'extrapolation, offrant ainsi la possibilité de tester des gammes de conditions opératoires extrêmes, éventuellement impossibles à mettre en œuvre dans l'usine réelle. Les modèles peuvent constituer un bon soutien pour les changements d'échelles, la conception et le dimensionnement d'équipements ou encore pour assurer la sécurité des procédés. La modélisation et la simulation revêtent un aspect économique non négligeable, car les essais réels sont remplacés par l'expérimentation logicielle. Cette dernière offre de plus la possibilité de comprimer ou dilater le temps réel, ce

qui peut faciliter l'observation du système. La simulation facilite ainsi l'évaluation comparative de scénarii : les effets de suppressions, d'apports ou de remplacement d'éléments dans le système peuvent être évalués rapidement. Les analyses de sensibilité permettent de tester l'effet de la variation des paramètres du système sur ses performances. Lorsque l'on s'intéresse à des systèmes dynamiques, la modélisation et la simulation dynamiques permettent l'étude de la stabilité d'un système donné suite à une perturbation et le contrôle du procédé. La modélisation est donc utile à toutes les étapes du cycle de vie d'un procédé, de la phase de recherche et développement jusqu'à la phase opératoire.

1.1.2. Multiplicité des modèles mathématiques en génie des procédés

Nous avons vu que le développement de modèles mathématiques en génie des procédés peut répondre à des objectifs très variés. Il en résulte une diversité des approches de modélisation possibles. Ainsi, pour une opération unitaire donnée, il n'existe pas un modèle, mais une multitude de modèles possibles en fonction de l'objectif poursuivi. La diversité des types de modèles fait qu'il est assez délicat de les classer en catégories bien distinctes. La méthode de classement varie suivant les critères considérés. Les principaux critères généralement pris en compte sont le niveau de connaissance théorique sur lequel se fonde le modèle, la méthode et le niveau de détail dans la représentation des phénomènes physico-chimiques, ou encore le caractère statique ou dynamique.

1.1.2.1. Niveau de connaissance théorique

Les deux sources d'information disponibles pour l'élaboration d'un modèle sont d'une part la connaissance théorique, et d'autre part l'expérience. La capacité de prédiction d'un modèle augmente avec le niveau de connaissance théorique sur lequel il est fondé. Cependant, l'effort nécessaire pour intégrer de la connaissance théorique dans un modèle mathématique peut représenter un investissement long et coûteux au vu de l'objectif poursuivi. C'est pourquoi, il peut s'avérer plus judicieux dans certains cas de développer des modèles dits « empiriques » fondés sur des données expérimentales. Ceux-ci consistent en une représentation mathématique d'un procédé dépourvue de signification physique, obtenue en forçant une structure mathématique donnée à reproduire des observations expérimentales. Ils sont

particulièrement intéressants et efficaces pour les procédés les plus complexes. Ces modèles peuvent éventuellement être couplés avec des modèles de connaissance, formant alors des modèles dits « hybrides ». Ceux-ci se sont avérés particulièrement intéressants dans les bioprocédés, qui mettent en jeu des systèmes réactifs complexes pour lesquels le développement de modèles fondés sur la connaissance serait trop lourd (Psychogios et Ungar (1992) ; Zorzetto et al. (2000)). Les modèles empiriques sont généralement utilisés lorsque les connaissances physiques sur le procédé étudié sont très limitées. Le domaine de fiabilité de ces modèles se réduit au domaine expérimental sur lequel ils ont été calés, de sorte qu'ils ne peuvent pas être employés en extrapolation.

Dès lors que l'on souhaite conférer à un modèle un caractère prédictif, il est donc nécessaire d'y intégrer de la connaissance théorique visant à décrire sous forme d'équations mathématiques les phénomènes physico-chimiques mis en jeu.

1.1.2.2. Méthode de représentation des phénomènes physico-chimiques

Lors de l'élaboration d'un modèle, il convient de s'interroger sur le niveau de complexité requis pour la description des phénomènes mis en jeu. Trois types de phénomènes sont à considérer en génie des procédés :

- les phénomènes liés à l'écoulement (hydrodynamique du système) ;
- les transferts de matière et de chaleur, incluant les changements de phase ;
- les réactions chimiques.

On peut distinguer deux types d'approche pour la représentation des phénomènes : des approches fondées sur les phénomènes de transport d'une part, et des approches fondées sur les bilans de population d'autre part (Himmelblau et Bischoff (1968)).

1.1.2.2.a. Modèles fondés sur les phénomènes de transport

Les modèles fondés sur les phénomènes de transport s'appuient sur des principes physico-chimiques. Ils sont construits à partir des équations de conservation de la masse, de l'énergie et de la quantité de mouvement, formulées ainsi :

$$[\text{Accumulation}] = [\text{Entrée}] - [\text{Sortie}] + [\text{Génération}] - [\text{Consommation}],$$

la démarche de modélisation visant à remplacer les différents termes de ce bilan par des expressions mathématiques tirées de lois physiques. Le terme d'accumulation est nul en régime permanent.

Pour être complet, le modèle doit comporter

- des équations différentielles ou algébriques gouvernant le système ;
- des conditions initiales et des conditions aux limites.

Les modèles construits sur ce type d'approche peuvent être plus ou moins fins suivant le niveau de détail souhaité pour la description des phénomènes. La description la plus fine (description microscopique) consiste à appliquer les lois de conservation à l'échelle d'un petit élément de volume au sein d'un milieu continu (Figure 1).

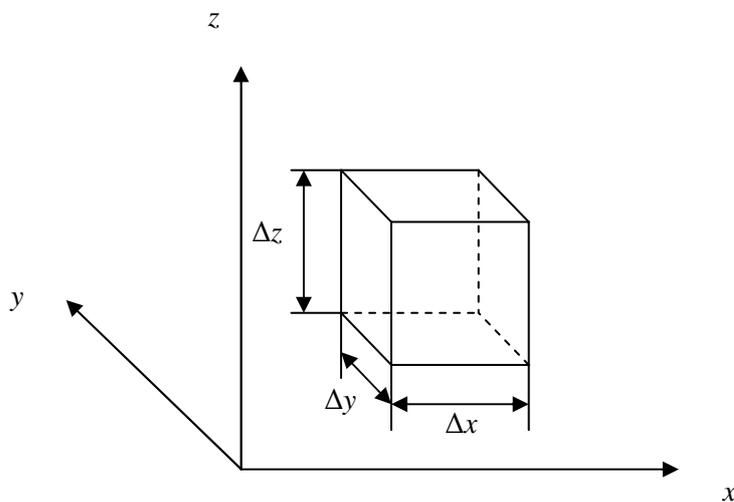


Figure 1. Élément de volume du milieu continu

Ce type d'approche est à l'origine des outils de mécanique des fluides numérique (ou CFD, pour *Computational Fluid Dynamics*), dont l'utilisation s'est largement répandue en génie des procédés pour affiner les connaissances sur les écoulements des systèmes. Les modèles inspirés de la mécanique des fluides numérique visent à décrire de manière très fine les phénomènes intervenant dans un système en s'appuyant sur une description du processus à l'échelle d'un volume élémentaire. L'intérêt de ces modèles est de permettre une simulation très détaillée du fonctionnement d'un équipement en termes d'hydrodynamique. La principale limite de ce type de modèle réside dans les temps de calcul nécessaires pour la simulation d'une opération unitaire dans son ensemble.

Dans certains problèmes industriels, une description moins détaillée des systèmes peut s'avérer suffisante, permettant par la même occasion une simplification des calculs. Un type de modèle très répandu consiste à ne conserver que la composante maximale du gradient des

variables dépendantes du système dans les équations de conservation. Par exemple, dans un réacteur chimique, on peut choisir de ne prendre en compte que les gradients de concentration dans la direction axiale de l'écoulement, et de négliger les gradients radiaux et la dispersion. On parle alors de modèles de type « écoulement piston ».

Si l'on souhaite ignorer totalement le détail du système, on peut choisir d'utiliser une description dite « macroscopique », dans laquelle aucun gradient spatial n'est pris en compte à l'intérieur du système. Les variables dépendantes du système, telles que la concentration ou la température, ne sont alors plus des fonctions de la position, mais représentent des moyennes pour le volume entier du système.

I.1.2.2.b. Modèles fondés sur les bilans de population

Dans de nombreux problèmes industriels, une caractérisation globale de l'écoulement peut s'avérer suffisante. C'est à Danckwerts que l'on doit l'application des bilans de population pour caractériser de manière macroscopique les propriétés de l'écoulement et du mélange dans les réacteurs, grâce au concept de distribution des temps de séjour (Himmelblau et Bischoff (1968)).

Concept de distribution des temps de séjour (DTS)

Dans un système matériel ouvert parcouru par un fluide, les éléments constitutifs de ce fluide n'empruntent pas tous le même chemin, et ne mettent donc pas le même temps pour atteindre la sortie. La fonction de distribution des temps de séjour E correspond à la probabilité pour un élément de fluide de passer un certain temps dans le système. La fonction de distribution des temps de séjour est accessible expérimentalement grâce à l'étude de la réponse du système à l'injection d'un traceur. Dans le cas d'une injection-impulsion d'un traceur à $t=0$ à l'entrée du système, la fonction de distribution des temps de séjour est mesurée ainsi :

$$E(t) = \frac{c(t)}{\int_0^{\infty} c(t)dt} \quad (1)$$

où $c(t)$ est la concentration en traceur dans le flux de sortie.

Comme tous les éléments du fluide auront un temps de séjour compris entre 0 et ∞ , la fonction E vérifie la relation :

$$\int_0^{\infty} E(t)dt = 1 \quad (2)$$

Le temps de séjour moyen \bar{t} est donné par :

$$\bar{t} = \int_0^{\infty} tE(t)dt \quad (3)$$

Remarque : dans le cas où le volume est conservé, le temps de séjour moyen correspond au rapport du volume occupé par la matière sur le débit volumique. Il peut donc également être calculé de la manière suivante :

$$\bar{t} = \frac{f_r \times V_{libre}}{F_0} \quad (4)$$

où f_r est la fraction remplie de l'extrudeuse, V_{libre} est le volume libre pour la matière dans l'extrudeuse et F_0 est le débit volumique d'alimentation.

L'étalement de la courbe de distribution (ou variance), noté σ^2 , est donné par :

$$\sigma^2 = \int_0^{\infty} (t - \bar{t})^2 E(t)dt \quad (5)$$

Réacteurs idéaux

Deux cas limites sont communément utilisés pour décrire les écoulements dans les réacteurs : le cas du réacteur piston (RP), et le cas du réacteur continu parfaitement agité (RCPA).

Dans un réacteur piston, toutes les fractions de fluide progressent par tranches parallèles à la même vitesse et sans se mélanger les unes aux autres. En régime permanent, la composition chimique du matériau traité en un point donné du réacteur ne varie pas avec le temps, mais évolue le long du réacteur (Figure 2).

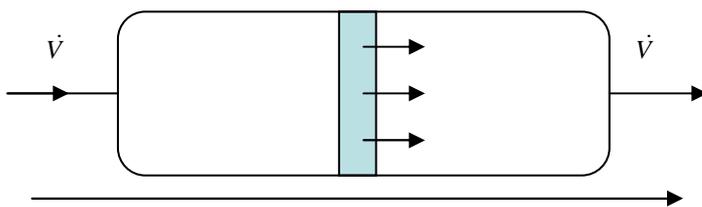


Figure 2. Représentation de l'écoulement dans un réacteur piston

Le réacteur piston constitue un système dit de « retard pur » dans lequel toutes les particules ont le même temps de séjour égal au temps de séjour moyen (Figure 3). La fonction de distribution des temps de séjour est alors donnée par :

$$E(t) = \delta(t - \bar{t}) \quad (6)$$

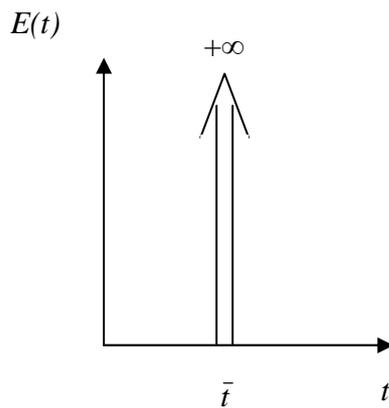


Figure 3. Représentation de la fonction de distribution des temps de séjour pour un RP sous forme d'une distribution de Dirac

Le réacteur continu parfaitement agité est caractérisé par une composition et un état du réacteur parfaitement uniformes à un temps donné. Il n'y a ni gradient de concentration, ni gradient de température. En régime permanent, la composition du réacteur ne varie donc pas en fonction du temps. Les fractions de matériau entrant sont instantanément dispersées uniformément dans le volume réactionnel (Figure 4). La composition du flux de sortie est identique à la composition du mélange en tout point du réacteur.

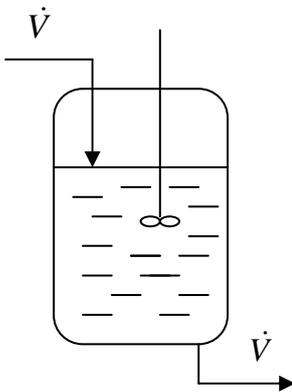


Figure 4. Représentation de l'écoulement dans un RCPA

La fonction de distribution des temps de séjour est alors définie par :

$$E(t) = \frac{1}{\bar{t}} e^{-\frac{t}{\bar{t}}} \quad (7)$$

Tous les temps de séjour sont possibles, depuis le court circuit instantané de l'entrée à la sortie jusqu'au tournoisement indéfini dans la cuve. La courbe de DTS du RCPA est très étalée (Figure 5). Le temps de séjour le plus probable est $t_s=0$. La présence de ce court circuit est préjudiciable à l'obtention de taux de conversion élevés.

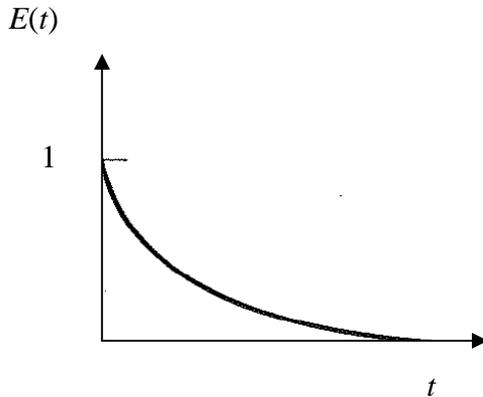


Figure 5. Représentation de la fonction de distribution des temps de séjour pour un RCPA

Pour décrire les écoulements dans des réacteurs réels, on peut être amené à utiliser des modèles de réacteurs plus complexes fondés sur des associations de réacteurs idéaux, tels que la cascade de RCPA. Dans ce modèle, qui correspond à une série de n RCPA, on considère que les particules de fluide traversent une série de zones parfaitement mélangées. Ce modèle permet d'assurer la transition entre le RCPA ($n=1$) et le RP ($n \rightarrow \infty$).

L'utilisation de modèles de réacteurs idéaux pour la représentation macroscopique de l'écoulement permet de simplifier l'aspect hydrodynamique des systèmes. Les transferts de matière ou de chaleur et les pertes de charge sont alors décrits en utilisant des corrélations hydrodynamiques macroscopiques et des constantes physico-chimiques.

1.1.2.3. Caractère statique ou dynamique

Alors que les modèles dits « statiques » visent à décrire un système en régime permanent, les modèles dynamiques, qui intègrent une dimension temporelle, visent à représenter les systèmes dynamiques ou instationnaires (procédés de traitement par lots en régime transitoire). Le modèle statique est souvent un cas particulier intégré d'un modèle dynamique. L'intensification des procédés amenant aujourd'hui à favoriser les procédés continus stationnaires, la modélisation statique demeure un outil incontournable pour la conception et

l'optimisation de procédés innovants. Alors que les modèles statiques sont généralement utilisés en conception ou en optimisation, les modèles dynamiques ont pour but de mettre au point des stratégies de contrôle de procédés existants. Or, les étapes d'optimisation et de dimensionnement des équipements d'une installation doivent être réalisées avant la mise en place d'un système de contrôle du procédé. Dès lors que l'on se place dans le cadre d'études visant à mettre au point de nouveaux procédés ou à optimiser des procédés hors ligne, il convient d'utiliser la simulation statique. C'est le cas des travaux menés au cours de cette thèse.

1.1.2.4. Conclusion

Dès lors que l'on souhaite élaborer un modèle prédictif, il est nécessaire d'y intégrer de la connaissance par la description des phénomènes liés à l'écoulement, aux transferts de matière et de chaleur, et aux réactions chimiques à l'aide d'équations mathématiques issues de lois physiques.

La mécanique des fluides numérique constitue un outil puissant permettant une simulation très détaillée de l'hydrodynamique des systèmes. Cependant, malgré les moyens informatiques et numériques actuels, les calculs requis demeurent relativement lourds, surtout lorsque l'on s'intéresse à des systèmes réactifs donnant lieu à d'éventuels changements de phase. De plus, le niveau de détail fourni par les modèles de type CFD n'est pas toujours adapté à l'objectif poursuivi. Il est parfois plus pratique d'utiliser des modèles dans lesquels l'écoulement est simplifié, soit par ajout d'hypothèses simplificatrices sur la géométrie et/ou les gradients spatiaux des variables dépendantes du système, soit en ayant recours à des associations de réacteurs idéaux pour représenter l'écoulement. Les deux types d'approches sont en fait complémentaires, les modèles inspirés de la mécanique des fluides numérique étant souvent utilisés pour disposer d'une meilleure connaissance des écoulements ou de la qualité des mélanges, les modèles simplifiés prenant la relève pour prendre en compte les phénomènes de transfert de matière et de réaction.

1.1.3. Les simulateurs de procédés

1.1.3.1. Objectifs des simulateurs de procédés

Au cours des dernières décennies, l'utilisation croissante de l'informatique en conception et optimisation de procédés s'est accompagnée de la mise sur le marché d'un certain nombre de simulateurs de procédés.

Les principaux objectifs des simulateurs de procédés sont les suivants (Jouliat (2008)) :

- résolution des équations de bilans matière et énergie pour l'ensemble des opérations unitaires du procédé ;
- calcul des caractéristiques des flux de matière et/ou d'énergie du procédé (débits, composition, température, pression, propriétés physiques...);
- optimisation des conditions de fonctionnement d'une opération unitaire ou de l'ensemble du procédé ;
- estimation des coûts d'investissement et de fonctionnement ;
- sécurité et impact environnemental du procédé.

Dès lors que la résolution des bilans énergétiques est couplée à la résolution des bilans matière, le calcul des propriétés des mélanges traités en tout point du procédé nécessite l'utilisation d'un modèle et d'une base de données thermodynamiques, éléments clés des simulateurs de procédés.

1.1.3.2. Approche « orientée module » vs approche « orientée équation »

Dans l'élaboration de simulateurs de procédés, on distingue deux approches conceptuelles : l'approche dite « orientée module » et l'approche dite « orientée équation ». Dans l'approche orientée module, l'élément de base pour construire le modèle du procédé est le modèle d'opération unitaire, appelé « module ». C'est cette approche qui a été adoptée pour la majorité des simulateurs commerciaux (Aspen PlusTM, ChemcadTM, ProsimPlusTM, USIMTM PAC). Les simulateurs comportent une bibliothèque de modèles d'opérations unitaires. L'utilisateur choisit les modules élémentaires dont il a besoin à partir de la bibliothèque du simulateur et fournit leurs dimensions et paramètres de fonctionnement. Puis, il relie les différents modules par des courants correspondant aux flux de matière, d'énergie et

d'information circulant entre les appareils du procédé réel. Le procédé est alors vu comme un graphe orienté dont les nœuds sont les modules et les arcs les courants. La simulation est réalisée par appel séquentiel des modules suivant une liste de calculs qui respecte le sens de circulation des différents flux dans le procédé.

Dans l'approche orientée équation, en revanche, les éléments de base pour la construction du modèle de procédé sont l'équation et la variable. Les simulateurs orientés équation sont des solveurs de systèmes d'équations algébriques et différentielles reposant sur une approche globale au niveau de la résolution. Les simulateurs de procédés commerciaux fondés sur l'approche orientée équation sont dédiés à la simulation dynamique des procédés (Aspen Custom ModelerTM, gPROMSTM).

1.1.3.3. Le simulateur de procédés USIM PAC

USIM PAC est un logiciel de simulation statique de procédés développé par le BRGM depuis 1986 puis par la société CASPEO depuis 2004. Conçu initialement pour les procédés de traitement des solides divisés dans l'industrie minière, USIM PAC a par la suite été utilisé pour simuler les procédés de traitement des déchets (Sandvik et al. (1999)). Il s'agit d'un simulateur permettant de modéliser le fonctionnement d'une usine à partir des configurations d'équipements et des données expérimentales disponibles, mais aussi de déterminer la configuration optimale permettant d'atteindre des objectifs de production. Le simulateur intègre les aspects techniques, économiques et environnementaux, permettant une optimisation multicritère globale des procédés (Brochot et al. (2002)).

Le simulateur USIM PAC peut donc être utilisé en conception (dimensionnement d'équipements en fonction d'un objectif visé), en optimisation de procédés, mais aussi en recherche pour le développement de nouveaux procédés ou encore dans l'enseignement comme outil pédagogique. Il s'agit d'un simulateur orienté module comportant les éléments suivants (Figure 6) :

- 1) Un **flowsheet**, décrivant le procédé en termes d'opérations unitaires successives et de flux de matière.
- 2) Un **modèle de phases**, décrivant les matériaux traités par le procédé (matières premières, produits, réactifs, eau, déchets) de telle sorte que puissent être évaluées les performances des opérations unitaires et de l'usine, la qualité du produit et des réactifs (teneurs et concentrations des éléments indésirables), et la caractérisation des déchets (comportement à long terme) pour

l'impact environnemental. La description des phases est primordiale pour l'analyse et l'optimisation du procédé.

3) Des **modèles mathématiques** pour chaque type d'opération unitaire. Chaque modèle formalise la connaissance scientifique actuelle sur l'opération unitaire considérée, et son niveau de complexité dépend des données disponibles et des objectifs visés (flowsheeting, dimensionnement d'équipement ou optimisation). Les paramètres du modèle - dimensions, réglages et paramètres de calibrage - sont calculés ou validés à partir des données expérimentales.

4) Un **ensemble d'algorithmes** pour l'analyse et le traitement des données, parmi lesquels nous pourrions citer :

- la **réconciliation des données** par bilan matière statistiquement cohérent, qui fournit un ensemble de données de flux cohérent à partir de données expérimentales incohérentes provenant de différentes sources de mesure (capteurs en ligne, essais en laboratoire ou sur pilote, etc.) en utilisant les lois de conservation de la matière ;
- la **simulation directe**, qui permet de calculer toutes les données de flux à partir de la connaissance du flux d'alimentation et des paramètres d'entrée des modèles d'opérations unitaires, et ce grâce à un calcul séquentiel modulaire itératif ; l'algorithme de simulation permet notamment le calcul des éventuelles boucles de recyclage de flux dans le procédé ;
- l'**optimisation d'opération unitaire** (ou simulation inverse), qui vise à déterminer les valeurs des paramètres d'entrée permettant d'obtenir les flux de sortie les plus proches possibles de flux objectifs ;
- l'**optimisation globale**, qui utilise le même algorithme que l'optimisation d'opération unitaire, en s'appliquant sur l'ensemble du flowsheet ;
- l'**estimation du coût d'investissement** de l'usine ;
- le **superviseur**, qui peut être utilisé comme outil d'analyse de sensibilité ou d'optimisation visuelle ; par un enchaînement de simulations, il calcule des paramètres d'usine définis par l'utilisateur (appelés « capteurs ») en fonction de valeurs croissantes de paramètres d'entrée choisis également par l'utilisateur (appelés « actionneurs »).

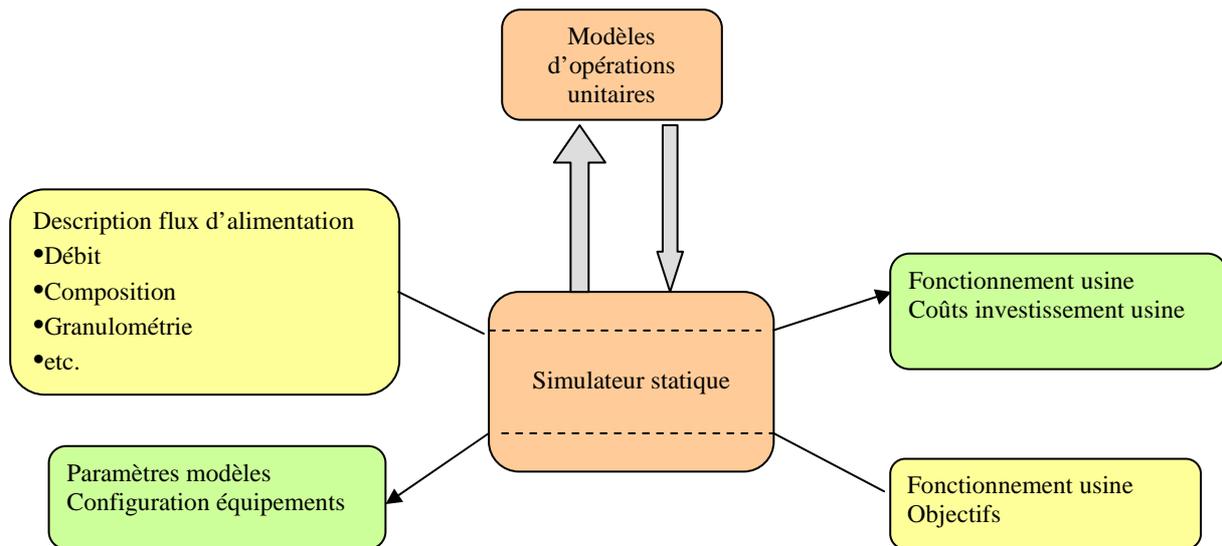


Figure 6. Fonctionnement du simulateur statique USIM PAC (Brochot et al. (2002))

Le simulateur d'usine constitue un vecteur de communication très efficace entre les différents acteurs intervenant dans la vie d'une installation industrielle. Dédié jusqu'à présent aux industries de traitement des minerais et aux procédés de traitement des déchets, USIM PAC constitue une plate-forme de simulation ouverte pour tout procédé de traitement de matériaux solides divisés.

L'adaptabilité du simulateur USIM PAC à de nouveaux types de procédés est permise par une grande flexibilité dans la structure de l'outil. L'utilisateur peut y intégrer facilement ses propres modèles tout en choisissant le mode de représentation de la matière le plus adapté à l'objectif recherché. En effet, le mode de représentation du matériau traité constitue une part importante du travail de modélisation dans un contexte industriel. Lorsque l'on souhaite modéliser les transformations physico-chimiques subies par un matériau au cours d'une opération unitaire donnée, il est important d'adopter un mode de représentation de la matière le plus approprié à l'objectif poursuivi. Ainsi par exemple, lorsque l'on souhaite optimiser un processus de broyage, il est fondamental de pouvoir décrire la matière en termes de classes granulométriques, car l'efficacité du processus est évalué par la répartition des classes granulométriques du flux de sortie. Lorsque l'on s'intéresse à une opération de séparation solide/liquide telle que le séchage, il est bien sûr indispensable de distinguer une phase solide d'une phase liquide, puisque l'efficacité de l'opération est estimée par la teneur en eau du principal flux de sortie. On peut également avoir besoin de recourir à des modes de représentation de la matière plus fins, dans lesquels plusieurs critères se superposent. Ainsi, si l'on considère par exemple un matériau solide constitué d'un assemblage de différents

composants minéraux, il se peut que ceux-ci ne soient pas affectés de la même manière au cours d'un processus de broyage. Dans ce cas, le matériau doit pouvoir être décrit non seulement en termes de composition minéralurgique, mais également en termes de répartition des tailles des particules qui le constituent. Le logiciel USIM PAC permet de superposer des critères de description du matériau traité en fonction de l'objectif poursuivi. Dans les procédés visant à transformer physiquement et chimiquement des matériaux issus de la biomasse, les matériaux traités peuvent comporter une hétérogénéité de constitution. L'approche de représentation de la matière proposée dans USIM PAC peut donc s'avérer intéressante pour obtenir un outil de simulation dédié aux procédés de traitement de matériaux issus des agro-ressources. La validation de l'intérêt d'une telle approche dans le cas de procédés de traitement de ce type de matériau doit passer par le développement de modèles d'opérations unitaires spécifiques à ce secteur et leur intégration dans la plate-forme de simulation. C'est ce que nous nous attacherons à réaliser dans le cadre de cette thèse, en nous appuyant sur un procédé de transformation physico-chimique d'un biopolymère par extrusion réactive.

Le simulateur USIM PAC ne gère que des flux de matière. Ceci peut être considéré comme une limite lorsque l'on travaille sur l'optimisation énergétique globale d'un procédé. En revanche, le système en est simplifié. En outre, ceci présente un avantage lorsque l'on travaille sur des matériaux très éloignés des corps purs pour lesquels les données thermodynamiques requises seraient difficilement accessibles, comme c'est le cas pour des matériaux issus de la biomasse.

1.2. Procédés de transformation de biopolymères par extrusion réactive

1.2.1. Introduction

Les procédés étudiés dans le cadre de cette thèse visent à transformer des biopolymères issus de ressources renouvelables par extrusion réactive, afin de leur conférer des propriétés intéressantes pour une transformation industrielle ultérieure.

En premier lieu, nous exposerons le principe du procédé d'extrusion réactive. Puis nous présenterons les principales caractéristiques des matériaux à transformer, ainsi qu'une synthèse bibliographique des connaissances disponibles sur l'application principalement étudiée dans le cadre de cette thèse, c'est-à-dire l'oxydation de polysaccharides.

1.2.2. Le procédé d'extrusion réactive

Le procédé d'extrusion réactive est une application particulière des procédés d'extrusion. La compréhension du principe de l'extrusion réactive passe par une bonne connaissance des procédés d'extrusion en général que nous présenterons dans un premier temps. Nous exposerons ensuite les spécificités des procédés d'extrusion utilisés dans les agro-industries, plus couramment appelés procédés de cuisson-extrusion, qui sont en quelque sorte les précurseurs des procédés étudiés dans le cadre de cette thèse. Nous présenterons alors les procédés d'extrusion réactive, en mettant en relief leurs particularités par rapport aux procédés d'extrusion et de cuisson-extrusion.

1.2.2.1. L'extrusion

L'extrusion peut être définie comme un procédé de mise en forme d'un matériau polymère initialement solide et pulvérulent à l'aide d'une filière (Nigen (2006)). L'extrudeuse (Figure 7), qui fonctionne sur le principe de la vis d'Archimède, ou vis sans fin, permet de réguler l'arrivée de la matière première à cette filière et fait de l'extrusion un procédé continu, améliorant ainsi les rendements et assurant une section constante du produit manufacturé. La

stabilité de l'alimentation de l'extrudeuse constitue un paramètre important pour la réussite du procédé. L'alimentation de poudres peut donner lieu à des variations importantes de la densité apparente.

Les principales fonctions d'une extrudeuse sont de transporter la matière, d'assurer la fusion et le mélange du polymère solide et d'augmenter progressivement sa pression afin d'alimenter la filière en polymère fondu dans de bonnes conditions (Nigen (2006)). Ces fonctions sont assurées par la rotation des vis et par la soumission du matériau initial aux effets conjugués du cisaillement, de la température et de la pression. Le cisaillement résulte de la rotation de la (ou des) vis. L'élévation de la température du matériau provient de l'auto-échauffement de la matière en cours d'extrusion et éventuellement d'un apport externe de chaleur via le fourreau, si celui-ci est régulé thermiquement. L'effet de pression est obtenu par compaction progressive de la matière puis forçage à travers une filière. L'intensité du traitement thermomécanique est mesurée par l'énergie mécanique spécifique (EMS), exprimée en $J.kg^{-1}$, qui est la puissance motrice apportée au produit divisée par le débit de la machine.

Les applications de l'extrusion dans le domaine des polymères sont très nombreuses : fabrication de films, plaques, tubes, profilés, fibres, isolants de câbles électriques, corps creux, revêtements pour papiers ou cartons, incorporation d'additifs au sein d'un polymère (Nigen (2006)).

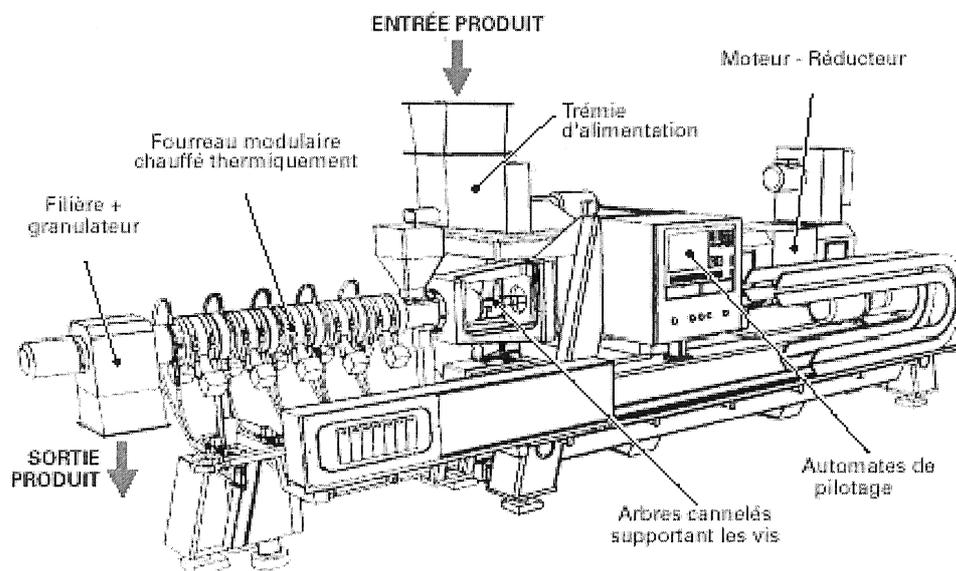


Figure 7. Vue générale d'une extrudeuse bavis (d'après documentation CLEXTRAL)

Il existe une grande variété d'équipements, liée à la diversité des applications industrielles de l'extrusion. Les extrudeuses comportent généralement une ou deux vis (on parle

d'extrudeuses monovis et bavis respectivement). Parmi les extrudeuses bavis, on distingue les extrudeuses bavis contrarotatives, dont les vis tournent en sens inverse, des extrudeuses bavis corotatives, dont les vis tournent dans le même sens. Par ailleurs, les vis sont dites interpénétrées lorsque le filet de l'une pénètre dans le chenal de l'autre, et non interpénétrées dans le cas contraire (Figure 8).

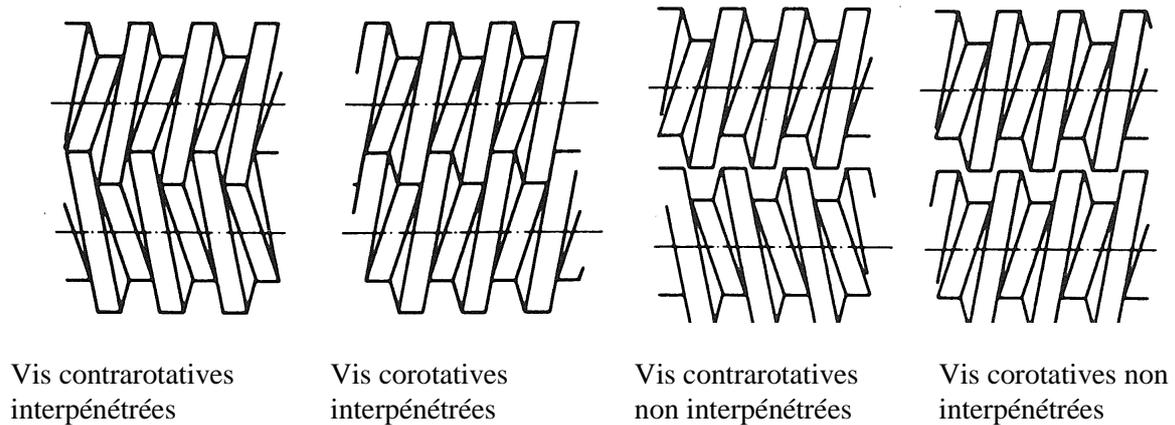


Figure 8. Différentes configurations d'extrudeuses bavis (Janssen (1978))

D'autre part, le profil de vis est dit « autonettoyant » lorsque la surface de l'une des vis épouse parfaitement la surface de l'autre, de sorte que la surface d'une vis est « balayée » en permanence par la surface de l'autre (Figure 9). Cette propriété permet d'éviter l'accumulation de matière à la surface des vis.

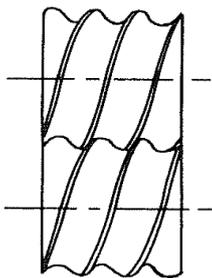


Figure 9. Vis autonettoyantes (Janssen (1978))

Les différents types d'extrudeuses se distinguent essentiellement par le mécanisme de transport de la matière et les propriétés d'écoulement (Janssen (1978)). Dans les extrudeuses monovis, le convoyage de la matière repose sur l'adhérence du matériau traité avec la paroi du fourreau. Lorsque le matériau est à l'état fondu, c'est le mouvement relatif de la vis et du

fourreau qui, par cisaillement, entraîne le matériau vers la filière. Le chenal de vis doit être totalement rempli pour que le transport de matière soit assuré. Dans les extrudeuses bavis, en revanche, l'écoulement se fait par effet de « déplacement positif », c'est-à-dire que la rotation des deux vis agit comme une pompe volumétrique qui pousse le solide vers l'aval. Grâce à l'effet de déplacement positif produit par les vis, le transport peut se faire alors que les chenaux des vis ne sont pas totalement remplis. Une extrudeuse bavis fonctionne généralement en n'étant que partiellement remplie. Le débit de matière est alors indépendant de la vitesse de rotation des vis.

Dans les extrudeuses bavis, le volume occupé par le matériau traité est souvent décrit comme étant constitué d'une succession de « chambres en C » correspondant à des volumes de matière en forme de C.

Dans les extrudeuses bavis contrarotatives, la matière présente dans une chambre en C peut recirculer au sein de cette chambre, mais sans échange avec les chambres en C voisines (Figure 10). La fonction de transport, assurée par l'effet de déplacement positif des vis, prédomine sur la fonction de mélange, fortement limitée par la compartimentation du matériau dans les chambres en C.

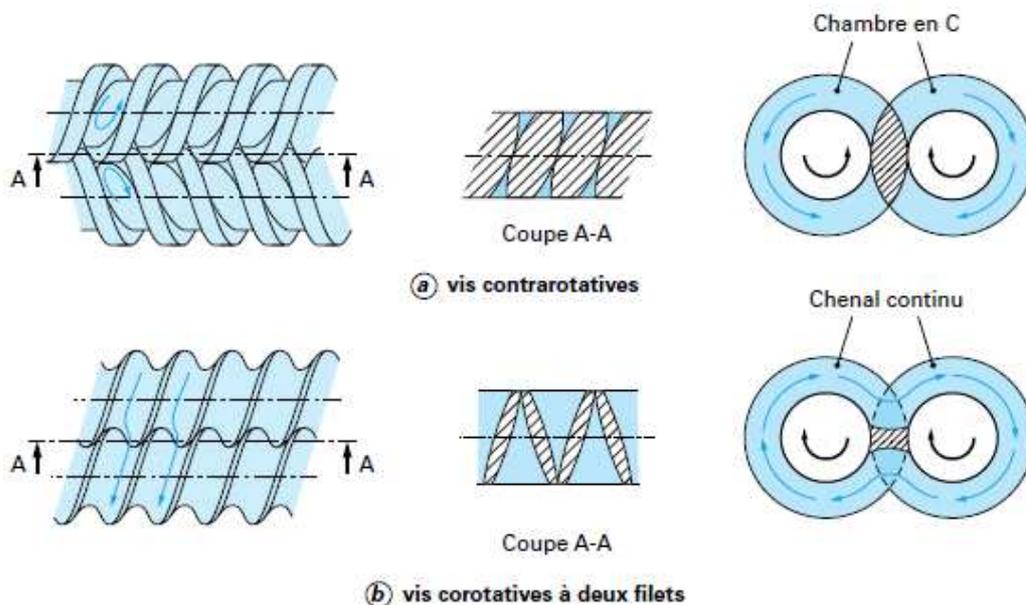


Figure 10. Géométrie, coupe transversale de la zone d'interpénétration et mode d'écoulement (Vergnes et Chapet (2001))

Dans les extrudeuses bavis corotatives à profil autonettoyant, le mouvement relatif des vis assure le convoyage de la matière par effet de déplacement positif et un malaxage continu du matériau qui est transféré d'une vis à l'autre en suivant une trajectoire hélicoïdale en forme de

huit. La matière circule entre les différentes chambres en C. L'écoulement est de type « chenal continu » comme dans une extrudeuse monovis. Les principales caractéristiques qui distinguent les extrudeuses monovis, bivis corotatives interpénétrées et bivis contrarotatives interpénétrées sont présentées dans le Tableau 1. Les systèmes non interpénétrés sont relativement rares dans la pratique (Vergnes et Chapet (2001)).

Tableau 1. Principales caractéristiques fonctionnelles des extrudeuses (d'après Vergnes et Chapet (2001))

Caractéristique	Type d'extrudeuse		
	Monovis	Bivis corotative interpénétrée	Bivis contrarotative interpénétrée
Débit	++	++	+
Convoyage	-	0	++
Vitesse de rotation	0	++	0
Capacité de pompage	-	0	++
Caractère autonettoyant	-	++	+
Mélange	0	++	0
++ : très bon ; + : bon ; 0 : moyen ; - : faible			

1.2.2.2. La cuisson-extrusion

Le procédé de cuisson-extrusion résulte d'un transfert de technologie entre l'industrie des polymères synthétiques et l'industrie agroalimentaire. Le premier extrudeur monovis connu (1873), conçu pour l'industrie des câbles, fut adapté pour l'agroalimentaire en 1930, alors que le premier système bivis, en revanche, semble avoir été conçu dès 1869 pour des applications alimentaires et ne fit son apparition dans le domaine des polymères synthétiques que vers 1940 (Janssen (1978) ; Mercier (1994)). Le développement important des procédés de cuisson-extrusion dans les industries agroalimentaires date de 1960, lorsqu'ils furent appliqués à la préparation de protéines texturées et à l'extraction d'huile à partir d'oléagineux (Mercier (1994)).

Les applications de la cuisson-extrusion dans l'agroalimentaire sont multiples et font intervenir les fonctions de malaxage, cuisson et mise en forme des produits. Les extrudeuses développées pour l'agroalimentaire permettent de traiter des pâtes alimentaires plus ou moins hydratées. Ces équipements s'apparentent alors parfois à de véritables réacteurs puisqu'ils donnent lieu à des transformations chimiques et biochimiques des matrices alimentaires telles que l'hydrolyse, la gélatinisation ou la modification chimique de l'amidon, la pasteurisation, la stérilisation, la modification chimique des protéines, ou encore la détoxification (Mercier (1994)). C'est en cela que certaines applications de la cuisson-extrusion peuvent être considérées comme étant des précurseurs de la technologie d'extrusion réactive.

1.2.2.3. L'extrusion réactive

D'abord utilisée pour assurer des transformations physiques simples (fusion, macromélange, transport et mise en forme de milieux très fortement visqueux), l'extrusion bivis a ensuite été adaptée pour la réalisation contrôlée de modifications physico-chimiques, donnant naissance aux procédés dits d'« extrusion réactive ». Cette évolution a pu être constatée dans les industries alimentaires comme nous l'avons vu en I.2.2.2.

L'extrusion réactive est généralement définie comme étant un procédé d'extrusion au cours duquel des transformations physico-chimiques sont volontairement générées de manière contrôlée, en vue de l'élaboration ou de la transformation de produits ou de composés chimiques (Berzin et Hu (2004)). L'extrudeuse est alors considérée comme un réacteur chimique continu qui, en outre, permet de combiner plusieurs étapes de transformation de la matière en une seule opération unitaire. Le procédé d'extrusion réactive fait appel aux trois types de phénomènes généralement étudiés en génie des procédés :

- les phénomènes liés à l'écoulement (temps de séjour, mélange, rhéologie)
- les transferts de matière et de chaleur (conduction, convection, génération de chaleur par dissipation visqueuse, changements de phase)
- les phénomènes réactionnelles (cinétiques, chaleurs de réaction, équilibres)

Ces trois types de phénomènes sont intimement liés.

Le matériau à transformer et les réactifs sont introduits dans une trémie d'alimentation munie d'un dispositif doseur. Certains réactifs liquides ou gazeux peuvent être injectés plus en aval. Le mélange réactif est convoyé le long des vis et la réaction est conduite jusqu'au taux de

conversion désiré. Si la réaction le nécessite, une opération de dégazage permet d'éliminer les produits volatils générés.

Suscitant un intérêt croissant depuis les années 1980, l'extrusion réactive s'adresse aux domaines minéraux, organiques et macromoléculaires. Un certain nombre d'applications sont développées à l'échelle industrielle : polymérisation, greffage, modification de propriétés rhéologiques par ajustement de la distribution des masses moléculaires, mélange de polymères ou encore vulcanisation d'élastomères (Vergnes et Berzin (2006)). Largement utilisée dans l'industrie des polymères, cette technologie offre des avantages indéniables. Historiquement, les polymères étaient traités dans des systèmes dilués. Mais une fois la réaction terminée, il fallait retirer le solvant, ce qui induisait une perte d'énergie importante. Efficace avec des matériaux fortement visqueux, l'extrusion réactive permet de s'affranchir des solvants et donc de leur rejet tout en réduisant la consommation énergétique, ce qui répond aux principes fondateurs de la Chimie Verte. De plus, les extrudeuses offrent une capacité d'échange thermique élevée, et la régulation séparée des différentes zones du fourreau facilite le contrôle de la réaction. Bien que très prometteur, le procédé d'extrusion réactive présente cependant deux limites. Le premier point critique est le temps de séjour réduit (de l'ordre de la minute), ce qui limite les applications à des réactions relativement rapides. Le second point faible est la capacité de refroidissement limitée des extrudeuses, ce qui rend difficile l'utilisation de l'extrusion réactive pour la mise en œuvre de réactions fortement exothermiques (Vergnes et Berzin (2006)).

Dans le procédé d'extrusion réactive, le grand nombre de variables opératoires et la complexité de leurs interactions font que le procédé n'est généralement pas utilisé de manière optimale. La réussite du procédé dépend encore beaucoup de l'expérience des opérateurs. Disposer d'un modèle général de l'opération d'extrusion réactive permet d'accélérer significativement les cycles de développement de nouveaux procédés.

Les procédés d'extrusion réactive sont généralement conduits dans des extrudeuses baxis corotatives à profils autonettoyants. En effet, le mode de transport de la matière propre à ce type d'équipement permet de traiter des matériaux ne pouvant être traités en extrudeuse monovis (poudres, liquides, produits glissants). De plus, les extrudeuses baxis corotatives sont les équipements permettant d'obtenir le meilleur compromis entre une distribution des temps de séjour étroite (nécessaire pour l'homogénéité du produit) et un bon mélange (requis pour l'efficacité des réactions visées) (Vergnes et Chapet (2001)).

I.2.2.4. *L'extrudeuse bivis corotative*

Comme nous venons de l'évoquer, l'extrusion réactive est le plus souvent conduite dans une extrudeuse bivis corotative à vis interpénétrées et à profils autonettoyants. Ainsi, la surface d'une vis est complètement balayée par la surface de la seconde à chaque tour, ce qui permet de minimiser la probabilité d'accumulation de la matière à la surface des vis. Bien que l'on trouve des vis à un ou trois filets, ce sont les vis à deux filets qui sont les plus répandues.

Par ailleurs, le profil de vis des extrudeuses bivis corotatives présente généralement une structure modulaire, c'est-à-dire qu'il est constitué d'une succession d'éléments de vis de différents types choisis et assemblés par l'utilisateur, ce qui confère au procédé une grande flexibilité.

Les traitements subis par la matière au sein de l'extrudeuse sont multiples : alimentation, convoyage, fusion, mise en pression, dégazage, chauffage, refroidissement, mélange, cisaillement, pressage et extraction de liquides, mise en forme (à travers la filière). Cette multiplicité de traitements est notamment favorisée par le caractère modulaire du profil de vis, dont les éléments sont adaptables aux fonctions souhaitées.

Les éléments de **vis à pas direct** assurent les fonctions d'alimentation, convoyage, mise en pression et éventuellement dégazage du matériau en cours de traitement.

Les **vis à pas inverse**, ou **contre-filets**, ont un rôle de cisaillement intense et de mélange important. En combinaison avec le profil de vis à pas direct, ils exercent une compression axiale forte sur la matière, qui aura pour effet une augmentation du temps de séjour.

Les **disques malaxeurs** de forme monolobe exercent une compression radiale de cisaillement. Les disques malaxeurs bilobes exercent une action importante de mélange, de cisaillement, et, en fonction de leur montage selon un pas direct ou inverse, une action de convoyage ou de compression axiale en combinaison avec les vis à pas direct. Ces éléments permettent d'obtenir une action de mélange intime particulièrement intéressante dans le cas où des réactions chimiques sont visées.

Les éléments malaxeurs sont dépourvus d'hélicité (Figure 11). Ils ont une section transversale identique à celle des éléments de vis classique. Généralement bi- ou trilobes, ils sont regroupés en blocs, en étant décalés les uns par rapport aux autres d'un certain angle. Le mécanisme de transport dans les éléments malaxeurs diffère de celui décrit pour les vis classiques. L'écoulement circonférentiel autour d'un élément isolé crée un profil de pression qui passe par un maximum juste en amont de chaque sommet du malaxeur (Figure 12). Les différents éléments sont décalés géométriquement, ce qui induit un décalage des sommets et

donc des pics de pression. Ceci engendre un gradient de pression axial dans le plan perpendiculaire aux malaxeurs et par conséquent un débit axial.

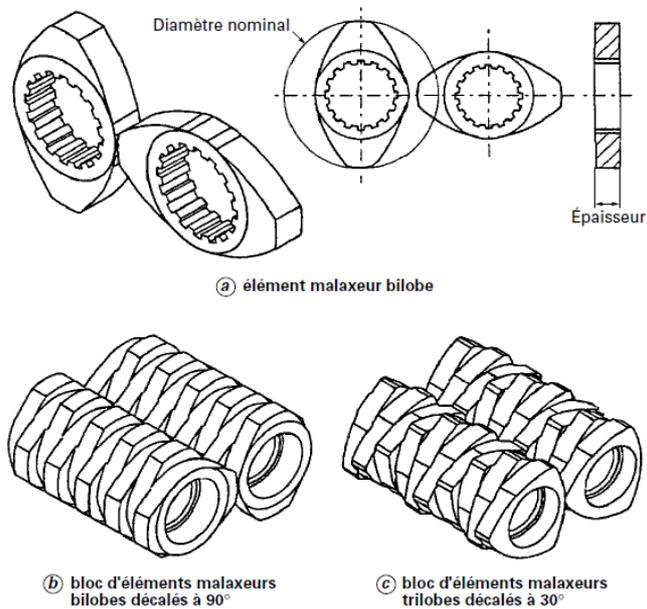


Figure 11. Eléments malaxeurs et blocs d'éléments malaxeurs (d'après documentation CLEXTRAL)

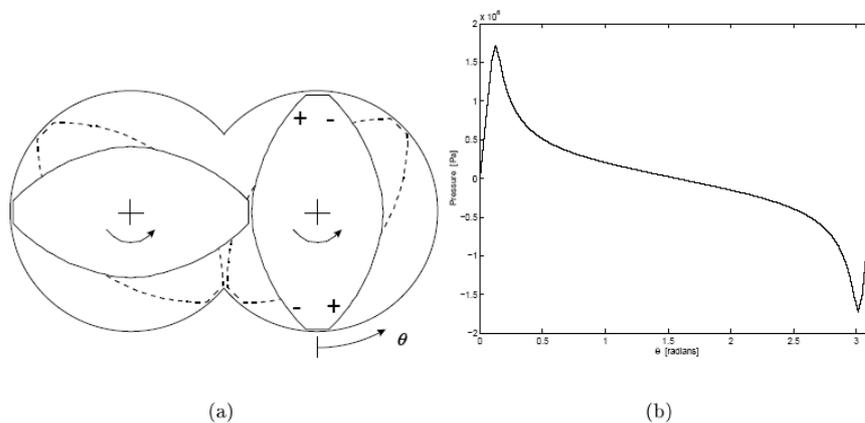


Figure 12. (a) Géométrie du chenal au niveau d'une paire de disques malaxeurs ; (b) Profil de pression loin de la zone d'interpénétration, en fonction de l'angle de rotation θ (Elsey (2002))

La présence d'éléments restrictifs fait que l'on observe le long de l'extrudeuse une alternance de zones sous pression et sans pression¹.

¹ Lorsque nous utilisons les termes « sous pression » et « sans pression », nous nous référons à la pression relative par rapport à la pression atmosphérique. Une zone « sous pression » désigne une zone dans laquelle la pression du matériau traité est supérieure à la pression atmosphérique, et une zone « sans pression » désigne une zone dans laquelle le matériau traité est à la pression atmosphérique.

I.2.2.5. Aspects énergétiques du procédé d'extrusion réactive

L'extrusion réactive est un procédé très anisotherme pour lequel il est important de comprendre et de contrôler les transferts de chaleur. Le transfert de chaleur au cours d'un procédé d'extrusion doit être appréhendé à deux niveaux (Mottaz et Bruyas (2001)) :

- une analyse globale du système « extrudeuse » visant à quantifier les quantités d'énergie thermique et mécanique mises en jeu par chauffage, refroidissement, pertes ou encore variation de l'énergie interne du matériau ;
- une approche locale visant à analyser les transferts de chaleur locaux dans chaque zone fonctionnelle de l'extrudeuse.

L'analyse globale du procédé d'extrusion permet de mettre en relation le niveau de transformation du matériau traité avec la puissance consommée. Les valeurs de puissances à considérer sont :

- la puissance mécanique fournie par le moteur P_{meca} via la rotation des vis ;
- la puissance thermique fournie par conduction via le système de chauffage/refroidissement du fourreau P_{therm} ;
- les pertes vers l'environnement extérieur P_{per} ;
- la puissance absorbée par le matériau traité P_{mat} .

En régime permanent, la quantité d'énergie fournie au système est égale à la quantité d'énergie perdue. Le système s'équilibre ainsi :

$$P_{meca} + P_{therm} = P_{per} + P_{mat} \quad (8)$$

Della Valle et Kozlowski (1986) ont mis au point un dispositif expérimental visant à mesurer les énergies mécanique et thermique communiquées au produit extrudé sur une extrudeuse BC45. Ils ont constaté que les pertes par le système de refroidissement étaient relativement faibles (toujours inférieures à 20% de l'énergie reçue par le produit). Par ailleurs, l'étude a montré que l'énergie transmise au produit tend à décroître lorsque le taux de remplissage des vis s'accroît, et ce d'autant plus que le débit est élevé.

Comme en témoigne le bilan énergétique (Figure 13), l'énergie transférée au matériau est à la fois d'origine thermique et d'origine mécanique. L'énergie mécanique fournie au matériau est d'une part utilisée pour augmenter sa pression, et d'autre part convertie en chaleur par dissipation visqueuse. L'énergie thermique transférée au matériau, reçue par conduction (fourreau), ou générée par dissipation visqueuse, conduit à une augmentation de la

température du matériau traité, accompagnée d'éventuels changements de phase du matériau suivant sa composition (fusion des constituants solides, évaporation de l'eau, gélatinisation de l'amidon, dénaturation des protéines). Des réactions aboutissant à la formation de réseaux moléculaires peuvent également se produire, et consommer ou générer de la chaleur (réticulation pour les matériaux riches en protéines, enchevêtrement de chaînes d'amylose et d'amylopectine dans les matériaux riches en amidon). Enfin, dans les procédés d'extrusion réactive, les réactions chimiques visées peuvent être consommatrices ou génératrices de chaleur.

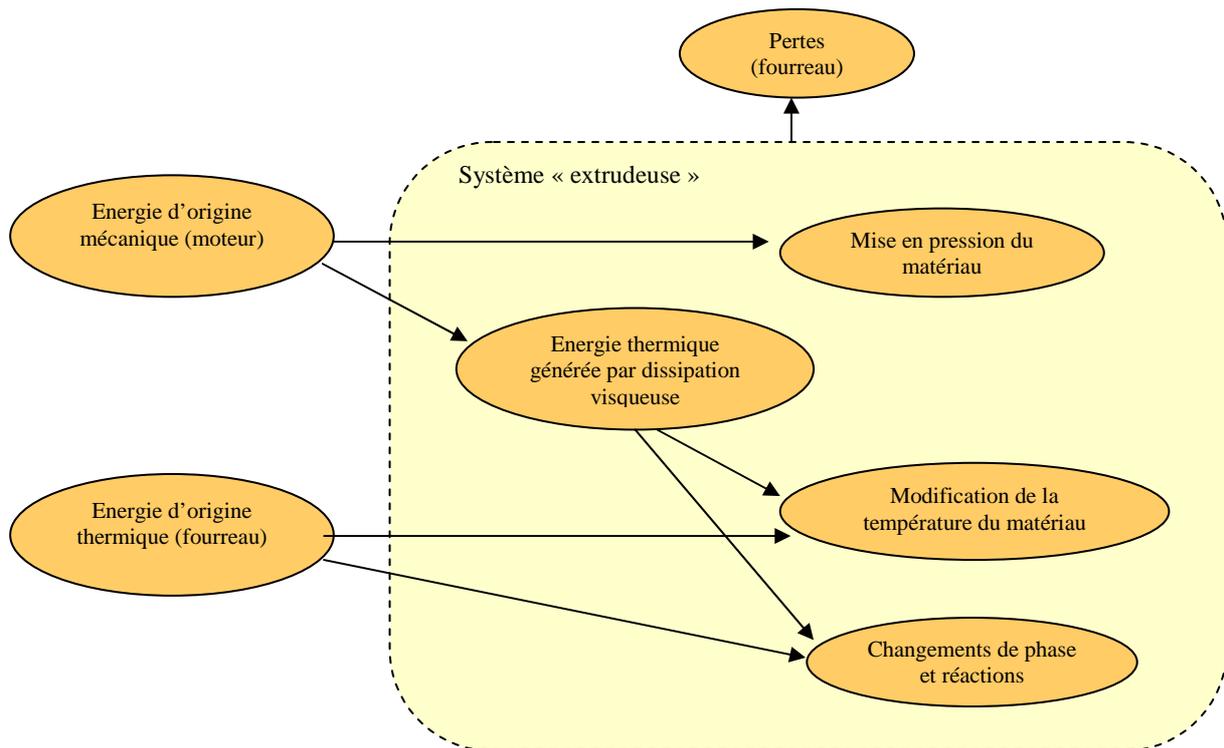


Figure 13. Bilan énergétique du système «extrudeuse »

En conditions adiabatiques, c'est-à-dire en l'absence de tout apport ou perte de chaleur par conduction, convection ou radiation, l'augmentation de la température du matériau au cours de son passage dans l'extrudeuse n'est due qu'à l'apport d'énergie mécanique selon la relation:

$$C_p \Delta T + m_t H_t = EMS \quad (9)$$

où C_p ($J.kg^{-1}.K^{-1}$) est la capacité calorifique du matériau extrudé, ΔT (K) est la variation de température du matériau entre l'entrée et la sortie de l'extrudeuse, m_t ($kg.kg^{-1}$) est la masse d'extrudat pouvant subir des changements de phase par kg de matériau extrudé, H_t ($J.kg^{-1}$) est

l'énergie nécessaire au changement de phase et EMS ($J.kg^{-1}$) est l'énergie mécanique spécifique fournie par le moteur.

L'EMS correspond au rapport de la puissance mécanique fournie sur le débit massique. Cette grandeur est souvent utilisée dans les procédés alimentaires pour apprécier le niveau de transformation et de cuisson des produits d'extrusion. Cependant, certains utilisateurs préfèrent utiliser le couple consommé par le moteur (la puissance mécanique est le produit du couple et de la vitesse de rotation du moteur).

Lorsque l'on n'est plus en conditions adiabatiques, la prise en compte de l'ensemble des transferts énergétiques se traduit par la relation:

$$C_p \Delta T + m_t H_t = EMS + ETS \quad (10)$$

où ETS ($J.kg^{-1}$) est l'énergie thermique spécifique émanant des autres sources de chaleur. Dans les extrudeuses industrielles, l'ordre de grandeur de l'ETS est d'environ $30 J.kg^{-1}$ car les machines de grande taille présentent une faible surface de fourreau par unité de volume (Janssen et al. (2002)). Les extrudeuses de laboratoire peuvent donner lieu à des valeurs nettement plus importantes de l'ETS. L'analyse d'un procédé d'extrusion nécessite d'estimer l'EMS et l'ETS car ces deux paramètres gouvernent la qualité du produit final.

Expérimentalement, l'EMS est généralement mesurée en $Wh.kg^{-1}$ en utilisant la relation suivante (Janssen et al. (2002)) :

$$EMS = \frac{N(\tau - \tau_0)P_{\max}}{N_{\max}Q_m} \quad (11)$$

où N (tr/min) est la vitesse de rotation des vis, τ est le couple en charge, τ_0 est le couple à vide, P_{\max} (W) est la puissance maximale du moteur, N_{\max} (tr/min) est la vitesse de rotation maximale des vis et Q_m (kg/h) est le débit massique circulant dans la machine.

I.2.2.6. Phénomènes d'usure

Les vis et les fourreaux sont soumis à d'importantes contraintes mécaniques et thermiques pouvant donner lieu à une usure de la vis lourde de conséquences sur la réussite du procédé (Nigen (2006)). La matière présente à l'intérieur du fourreau joue le rôle d'agent d'interposition en centrant les vis et en limitant les frottements à sec. Cependant elle peut aussi induire des phénomènes d'abrasion ainsi que de corrosion. Par ailleurs, la circulation de la matière autour des vis engendre un effort de séparation des vis proportionnel à la viscosité du fluide véhiculé.

Le fait que le jeu entre les vis et le fourreau soit très faible permet de contenir les écoulements de fuite et de maintenir la pression en amont de la filière et dans les éléments restrictifs. Or, lorsque les vis s'usent, l'entrefer entre les vis et le fourreau s'élargit. La plastification et l'homogénéisation du polymère risquent alors de devenir plus difficiles. Les pressions atteintes par le matériau diminuent, les écoulements de fuite deviennent plus importants, les temps de séjour du polymère dans l'extrudeuse (et donc les risques de dégradation du matériau) augmentent.

Les phénomènes d'usure sont donc très importants et la durée de vie des vis et fourreaux peut être considérablement réduite (quelques centaines d'heures dans les cas les plus difficiles). La modélisation des phénomènes mis en jeu pourrait constituer un élément de réponse à cette problématique.

I.2.3. Biopolymères à transformer

Les matières premières étudiées dans le cadre de cette thèse sont des polysaccharides d'origine végétale. Macromolécules les plus abondantes sur Terre, les polysaccharides sont très utilisés dans les industries alimentaire et pharmaceutique pour leurs nombreuses propriétés technologiques et physiologiques.

I.2.3.1. Nature chimique et structure

Les polysaccharides sont des biopolymères constitués d'un grand nombre d'unités monomériques correspondant à des monosaccharides (ou sucres simples). Les monosaccharides peuvent être des polyhydroxyaldéhydes (appelés aldoses) ou des polyhydroxycétones (appelés cétooses). Les sucres comportant cinq ou six atomes de carbone adoptent généralement une conformation cyclique résultant de l'interaction entre les groupements fonctionnels de deux carbones distants. Le cycle ainsi formé peut prendre deux formes différentes correspondant à des stéréoisomères, appelés α ou β (Campbell (2006)).

Dans les polysaccharides, les sucres simples sont reliés entre eux par des liaisons covalentes appelées liaisons glycosidiques. La liaison glycosidique est formée entre deux groupements hydroxyles de monosaccharides successifs. Ces liaisons sont généralement désignées suivant les numéros des deux atomes de carbone impliqués et le type de stéréoisomère de l'unité monomérique, α ou β (Figure 14).

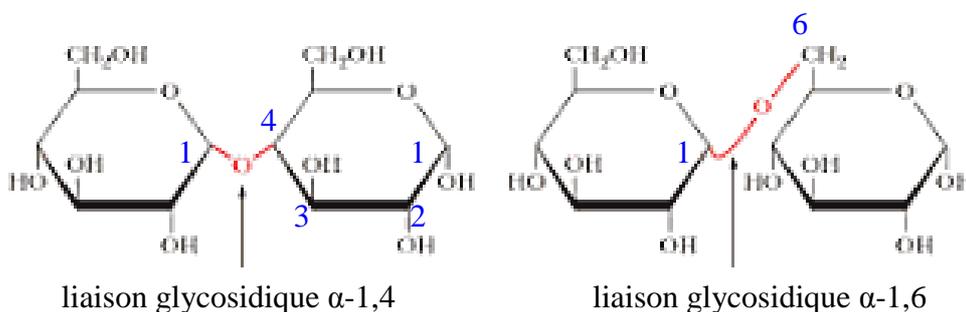


Figure 14. Représentation de liaisons glycosidiques (Campbell (2006))

Les propriétés des biopolymères sont étroitement liées à la nature des monomères qui les constituent et à la manière dont ceux-ci sont assemblés. Une caractéristique fondamentale des biopolymères réside dans l'existence de structures hiérarchisées en plusieurs niveaux. La

structure primaire est constituée de la séquence de liaisons covalentes entre les unités monomériques le long de la chaîne polymérique. La structure secondaire correspond à la forme que peut adopter une chaîne de polymère isolée (par exemple en hélice). Cette conformation locale est conditionnée par la structure primaire. A plus grande échelle, un ensemble de chaînes possédant chacune une structure secondaire peut présenter une organisation tridimensionnelle appelée structure tertiaire (Lapasin et Pricl (1999)).

Du fait de la présence des groupements hydroxyles (-OH), les polysaccharides naturels peuvent être modifiés aisément par des réactions chimiques pour donner naissance à des composés dérivés possédant de nouvelles propriétés. Ainsi de nombreux composés utilisés dans l'industrie sont dérivés de polysaccharides tels que la cellulose, l'amidon, ou encore la chitine. La présence des groupements -OH est aussi à l'origine d'interactions avec les molécules d'eau, conférant aux oligosaccharides et polysaccharides un caractère hydrophile, et permet la formation d'un réseau de liaisons hydrogène intra-chaîne et inter-chaîne, ce qui n'est pas sans influencer sur leur réactivité et leur vitesse de dissolution (Rinaudo (2006)).

1.2.3.2. Caractérisation de la taille des macromolécules

En tant que polymères, les polysaccharides sont caractérisés par une variabilité de la longueur des chaînes au sein d'un échantillon. Cette distribution des masses molaires des molécules est souvent évaluée par des moyennes. La masse molaire moyenne en nombre, M_n , correspond au rapport de la masse d'un échantillon de polymère sur le nombre de chaînes présentes dans l'échantillon (Carrega et al. (2007)) :

$$M_n = \frac{\sum n_x M_x}{\sum n_x} \quad (12)$$

où x est le degré de polymérisation, n_x le nombre de molécules de degré de polymérisation x et M_x la masse des molécules de degré de polymérisation x .

On définit également la masse molaire moyenne en poids, M_w (Carrega et al. (2007)) :

$$M_w = \frac{\sum n_x (M_x)^2}{\sum n_x M_x} \quad (13)$$

L'indice de polydispersité I_p , défini par :

$$I_p = \frac{M_w}{M_n} \quad (14)$$

donne une indication sur la dispersion des masses molaires d'un échantillon de polymère.

Il existe une autre moyenne pour la masse molaire des polymères, obtenue à partir de mesures de la viscosité en solution. Il s'agit de la masse molaire moyenne viscosimétrique M_v ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) que nous introduirons dans le paragraphe suivant.

I.2.3.3. Relations entre propriétés microscopiques et macroscopiques

Lors de procédés de traitement thermomécanique de matériaux constitués de biopolymères, il est indispensable de s'intéresser à la rhéologie. Or les propriétés macroscopiques de l'écoulement d'un matériau, telles que la viscosité, qui découle des frictions internes entre les molécules, sont directement liées aux propriétés microscopiques, telles que la taille des molécules. Bien que les relations entre propriétés microscopiques et macroscopiques des polysaccharides ne soient pas totalement élucidées, il est possible de relier la taille des macromolécules à leur viscosité en solution grâce au concept de viscosité intrinsèque.

I.2.3.3.a. Définition de la viscosité intrinsèque

Considérons un polymère dans un solvant. Soit η_0 la viscosité du solvant à l'état pur. Soit η la viscosité du mélange polymère/solvant. La viscosité relative η_{rel} représente l'effet de la présence du polymère sur la viscosité du mélange (Eq.(15)).

$$\eta_{rel} = \frac{\eta}{\eta_0} \quad (15)$$

On définit également la viscosité spécifique, η_{sp} (Eq.(16))

$$\eta_{sp} = \eta_{rel} - 1 = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} \quad (16)$$

et la viscosité réduite η_{red} (Eq.(17)).

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{c} \quad (17)$$

où c ($\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$) est la concentration en polymère dans le solvant.

On appelle viscosité intrinsèque d'un polymère dans un solvant donné la limite de sa viscosité réduite lorsque la concentration en polymère dans le solvant (c) tend vers zéro :

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{red} \quad (18)$$

La viscosité intrinsèque $[\eta]$ est exprimée en ml.g^{-1} (Zeng et al. (2006)).

Nous avons vu que les polysaccharides sont caractérisés par l'existence possible d'interactions inter-chaînes. Si l'on se place dans l'état idéal de la dilution infinie, alors chaque chaîne de polymère peut être considérée comme étant isolée des autres au sein du milieu continu. La viscosité intrinsèque, correspondant à cet état idéal, peut alors être reliée à la taille des molécules.

I.2.3.3.b. Relation entre viscosité intrinsèque et masse molaire

Pour une série de polymères de même nature et dans des conditions identiques (même solvant et même température), la viscosité intrinsèque d'une solution de polymère suit la loi de Mark-Houwink-Staudinger-Sakurada (MHSS) (Zeng et al. (2006)) :

$$[\eta] = K_{MHSS} (M_v)^{\alpha_{MHSS}} \quad (19)$$

où K_{MHSS} est la constante de MHSS, α_{MHSS} est l'exposant de MHSS et M_v (g.mol^{-1}) est la masse molaire moyenne viscosimétrique, définie par :

$$M_v = \left[\frac{\sum (n_x M_x)^{1+\alpha_{MHSS}}}{\sum n_x M_x} \right]^{\frac{1}{\alpha_{MHSS}}} \quad (20)$$

où x est le degré de polymérisation, n_x le nombre de molécules de degré de polymérisation x et M_x la masse des molécules de degré de polymérisation x .

Les paramètres K_{MHSS} et α_{MHSS} dépendent du couple polymère/solvant et de la température de la mesure (Zeng et al. (2006)).

Dans la pratique, on a (Carrega et al. (2007)) :

$$0.5 < \alpha_{MHSS} < 1 \quad (21)$$

Lorsque $\alpha_{MHSS}=1$, il y a égalité entre la masse molaire moyenne en poids et la masse molaire moyenne viscosimétrique. Autrement, la valeur de M_v est comprise entre M_n et M_w .

Les paramètres de la loi de MHSS peuvent être déterminés expérimentalement en traçant le logarithme de la viscosité intrinsèque en fonction du logarithme de la masse molaire moyenne pour différents échantillons de polymère dont les masses molaires sont différentes (Zeng et al. (2006)). Lorsque les paramètres de la loi de MHSS sont connus, la mesure de la viscosité intrinsèque d'une solution de polymère permet d'estimer sa masse molaire moyenne.

L'utilisation de la loi de MHSS pour estimer la masse molaire moyenne d'un échantillon de polymère nécessite la mise au point d'une méthode de mesure expérimentale de la viscosité intrinsèque à partir de la viscosité en solution.

I.2.3.3.c. *Mesure de la viscosité intrinsèque*

La viscosité intrinsèque est généralement déterminée par la mesure de la viscosité réduite à au moins deux concentrations différentes et extrapolation à une concentration nulle, en accord avec la loi de Huggins valable pour de très faibles concentrations en polymère :

$$\eta_{red} = [\eta] + k'[\eta]^2 c \quad (22)$$

où k' est la constante de Huggins (Rinaudo (2006)).

En régimes dilué et semi-dilué, la propriété la plus importante pour les applications industrielles de matériaux polymères est leur caractère épaississant, qui dépend de la viscosité intrinsèque, de la masse molaire et de la concentration en polymère à température donnée et pour un solvant donné. Dans ce cas, la viscosité d'une solution de polymère à vitesse de cisaillement nulle est généralement décrite par la relation suivante (Rinaudo (2006)) :

$$\eta_{sp} = c[\eta] + k'(c[\eta])^2 + B(c[\eta])^n \quad (23)$$

où B et n sont deux paramètres caractéristiques du système considéré.

La loi suivante a été également proposée par Kwei et al. (2000) (d'après Rinaudo (2006)):

$$\eta_{sp} = c[\eta](1 + k_\alpha(c[\eta]) + k_\beta(c[\eta])^2 + k_\gamma(c[\eta])^3) \quad (24)$$

avec $k_\alpha=0.4$, $k_\beta=k_\alpha/2$!, et $k_\gamma=k_\alpha/3$!.

Cette relation montre que la viscosité en solution du polymère est contrôlée par le rapport $c[\eta]$. Le paramètre k_α correspond à la constante de Huggins et, pour de nombreux polysaccharides totalement solubles dans l'eau, est égal à 0.4. Tout écart par rapport à cette valeur de référence indique la présence d'interactions inter-chaînes ou de phénomènes d'agrégation.

I.2.3.4. *Polysaccharides étudiés*

I.2.3.4.a. *Amidon natif*

L'amidon est la principale substance de réserve glucidique des végétaux supérieurs et représente une proportion importante de la masse de nombreuses matières premières

agricoles. Il est biosynthétisé sous forme de granules, qui sont des particules semi-cristallines de 1 à 100 μm dont la forme varie selon l'espèce végétale considérée (Boursier (2005)). A l'échelle moléculaire, l'amidon est un homopolymère de D-glucose² dont les unités D-glucosyl sont liées majoritairement par des liaisons de type $\alpha(1,4)$ (95 à 96 %) et, dans une moindre mesure, par des liaisons de type $\alpha(1,6)$ (4 à 5 %). L'amidon est constitué de deux polymères de structures primaires différentes : l'amylose, linéaire (Figure 15) et l'amylopectine, ramifiée, présentant une structure en arborescente (Figure 16). La masse moléculaire moyenne de l'amylose est comprise entre 30 et 3200 kDa. Ses chaînes peuvent former des hélices simples ou doubles.

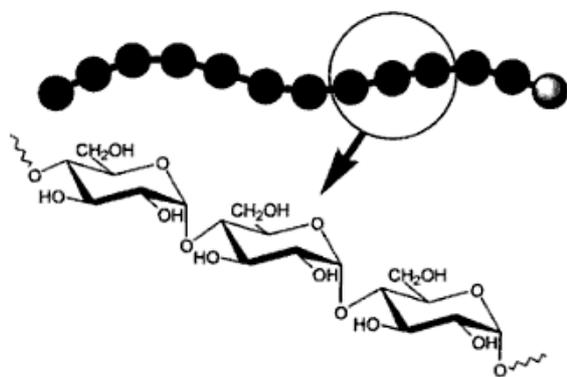


Figure 15. Structure chimique de l'amylose (Knill et Kennedy (2005))

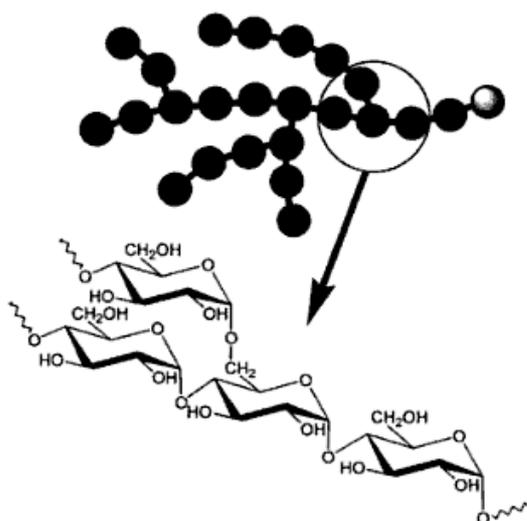


Figure 16. Structure chimique de l'amylopectine (Knill et Kennedy (2005))

² L'amidon est donc un polymère d'unités anhydroglucose de formule $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ et de masse molaire $162 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

L'utilisation de l'amidon dans l'industrie est limitée par ses propriétés physico-chimiques. En effet, les granules d'amidon sont insolubles dans l'eau froide, si bien qu'un chauffage est nécessaire pour pouvoir réaliser sa dispersion.

I.2.3.4.b. Amidon prégélatinisé

La gélatinisation correspond à une transformation irréversible de l'amidon le rendant soluble à froid. La gélatinisation se produit par chauffage des granules d'amidon (60°C) en présence d'eau. Ceci induit un gonflement irréversible et une déstructuration des granules, permettant une libération progressive de molécules de petite masse moléculaire solubles dans l'eau, issues de l'amylose et de l'amylopectine. Il s'ensuit un éclatement de la structure granulaire et la libération totale des macromolécules. A l'issue de cette phase, le produit est transformé en un matériau dense et compact, constitué par les macromolécules libres où les formes granulaires ont disparu.

C'est en appliquant ces transformations à l'amidon natif que l'on obtient l'amidon prégélatinisé, qui est donc soluble à froid. Les amidons prégélatinisés peuvent être préparés par des techniques thermiques, chimiques ou mécaniques susceptibles d'engendrer un gonflement des granules d'amidon (atomisation, cuisson sur tambour, extrusion).

Les amidons prégélatinisés sont utilisés en agroalimentaire comme agent épaississant, et dans l'industrie textile comme adhésifs.

I.2.3.4.c. Farine de konjac

Le konjac est un tubercule (*Amorphophallus konjac* C. Koch) poussant principalement en Asie du Sud Est (Zhang et al. (2005)). Après leur récolte, les tubercules sont lavés, découpés, séchés et broyés. La farine de konjac se présente sous la forme d'une poudre blanche inodore. La gomme de konjac est un hydrocolloïde soluble dans l'eau obtenu à partir de la farine de konjac par extraction aqueuse.

Le principal constituant de la gomme de konjac est le glucomannane, polysaccharide neutre de masse molaire comprise entre 5×10^5 et 2×10^6 g.mol⁻¹ et soluble dans l'eau. Le glucomannane de konjac est un hétéropolysaccharide composé d'unités de D-mannose et de D-glucose dans un rapport molaire de 1.6 pour 1, reliées par des liaisons glycosidiques en $\beta(1-4)$ et comportant des chaînes plus courtes reliées par des liaisons glycosidiques en $\beta(1-3)$ (Figure 17). Des groupes acétyles se positionnent également de façon aléatoire à raison d'environ un groupe pour 19 unités de sucres (Li et Xie (2006)).

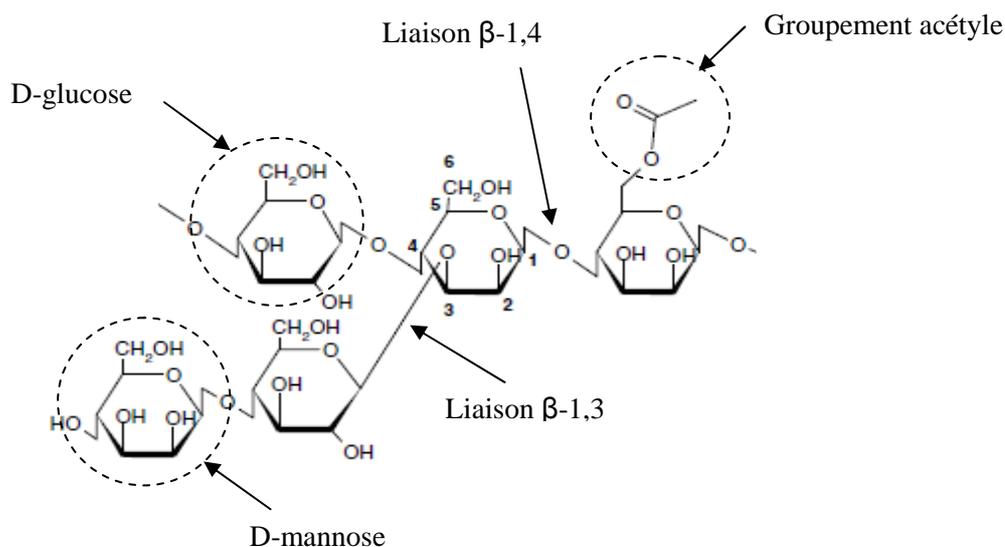


Figure 17. Structure chimique du glucomannane de konjac (Alonso-Sande et al. (2009))

Le konjac est utilisé dans l'alimentation en Chine et au Japon depuis plus de 1000 ans. Le konjac est souvent cité comme étant un aliment possédant des vertus diététiques (réduction du taux de cholestérol et de sucre dans le sang, rôle dans la perte de poids) et thérapeutiques (stimulation de l'activité intestinale et du système immunitaire) (Zhang et al. (2005)). La gomme de konjac a acquis le statut d'additif alimentaire (E425i) en Europe où elle sert à renforcer la cohésion et la souplesse de gels d'algues (agar et particulièrement les carraghénanes) ou de protéines (gélatine, protéines de viande). Elle se dissout à froid et est employée seule comme épaississant peu calorique. Elle entre aussi dans la composition de produits diététiques destinés à réduire les calories des repas ou à freiner la digestion des sucres et des graisses. Le konjac épaissit rapidement les solutions à très faibles doses. Il a un effet liant très fort.

Le glucomannane de konjac se caractérise également par sa très bonne biocompatibilité et sa biodégradabilité. Ses applications s'étendent au secteur pharmaceutique (matrice de libération contrôlée de substances actives, thérapie cellulaire, implants), à la chimie fine (films et membranes, emballages, produits de cosmétique, émulsifiants et surfactants) et aux biotechnologies (Zhang et al. (2005)).

1.2.4. Oxydation de polysaccharides

1.2.4.1. Principe et application

L'oxydation fait partie des modifications chimiques couramment utilisées pour fluidifier l'amidon, les autres alternatives étant l'hydrolyse acide ou enzymatique (Boursier (2005)). L'oxydation de l'amidon entraîne la substitution de groupements hydroxyles par des groupements carbonyles (-CO) et carboxyles (-COOH), ainsi qu'une dépolymérisation partielle des macromolécules (Parovuori et al. (1995); Tolvanen et al. (2009)). Ces modifications chimiques permettent de réduire la viscosité et d'augmenter la solubilité des amidons, ce qui favorise leur incorporation dans de nombreuses applications techniques (Tolvanen et al. (2009)). Les amidons oxydés sont par exemple utilisés en papeterie et en cartonnerie comme agents de couchage ou pour améliorer l'imprimabilité des papiers. Dans l'industrie alimentaire, l'amidon oxydé est employé comme additif (E1404) en tant qu'agent épaississant, stabilisant, liant ou encore émulsifiant. L'oxydation de l'amidon est employée depuis plus de 100 ans. En 1997, la consommation d'amidons oxydés s'élevait à 880000 tonnes par an (Wing et Willett (1997)). Les amidons oxydés présentant un intérêt industriel ont des degrés de substitution³ (DS) compris entre 0.01 et 0.2 (Tolvanen et al. (2009)).

La plupart des amidons oxydés utilisés dans l'industrie alimentaire sont produits en batch par réaction entre de l'amidon et une certaine quantité d'agent oxydant à température et pH contrôlés. L'agent oxydant le plus fréquemment utilisé est l'hypochlorite de sodium (NaOCl), qui aurait un effet oxydant plus important que les persulfates d'ammonium et les peroxydes d'hydrogène (Wing et Bagby (1994)).

1.2.4.2. Mécanisme réactionnel

Les schémas réactionnels des réactions d'oxydation de l'amidon ne sont pas totalement élucidés (Tolvanen et al. (2009)). Dans le cas d'une oxydation avec de l'hypochlorite, deux réactions principales peuvent se dérouler simultanément (Figure 18) :

³ Le degré de substitution (DS) correspond au nombre moyen de substituants par unité anhydroglucose. Dans le cas de l'amidon, chaque unité anhydroglucose contient trois groupements hydroxyle; par conséquent le DS est compris entre 0 et 3.

- D'une part, les groupements hydroxyles de l'amidon sont oxydés en carbonyles puis en carboxyles. Cette réaction a lieu au niveau des groupements hydroxyles situés aux positions C-2, C-3 et C-6.
- D'autre part, l'oxydation induit la dégradation des macromolécules d'amidon par clivage des liaisons glycosidiques de type α -1,4.

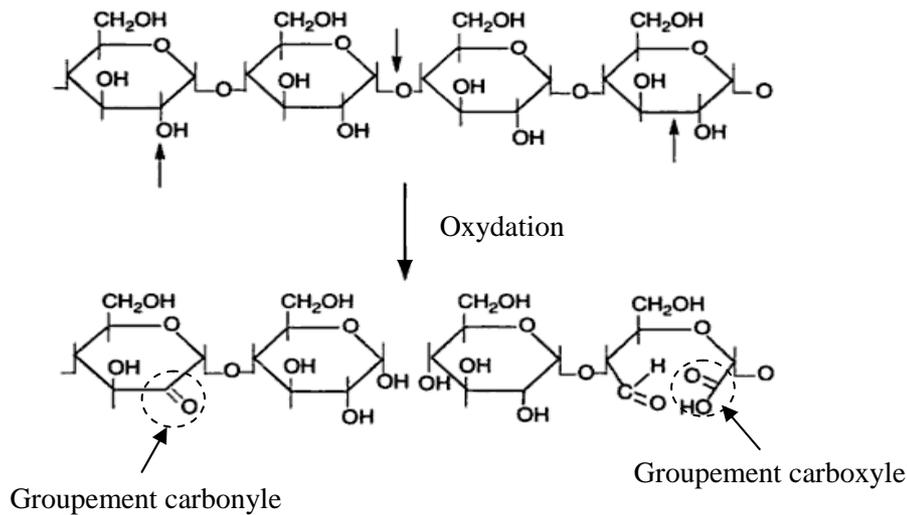


Figure 18. Oxydation d'amidon avec de l'hypochlorite : dépolymérisation et formation de carbonyles (CO) et carboxyles (COOH)

Par conséquent, les teneurs en carboxyles et en carbonyles ainsi que le degré de polymérisation de l'amidon sont des indicateurs du degré d'oxydation. De nombreux facteurs pouvant influencer le degré d'oxydation ont été identifiés : le pH, la température, la concentration en hypochlorite, la structure moléculaire de l'amidon ainsi que l'origine de l'amidon (Wing et Willett (1997)).

Traditionnellement, les amidons oxydés commerciaux sont produits en batch à température ambiante, à pression atmosphérique et les concentrations en agent oxydant sont faibles (<3%). Wing et Willett (1997) ont proposé pour la première fois un procédé continu d'oxydation d'amidon par extrusion réactive suivie d'un séchage sur tambour, en utilisant comme oxydant le peroxyde d'hydrogène. Ils ont observé une augmentation de la teneur en groupements carbonyles et carboxyles avec la quantité de peroxyde d'hydrogène introduit. Ils constatent que la viscosité des amidons oxydés est quatre fois plus faible que celle des amidons extrudés en l'absence d'agent oxydant, ce qui témoigne d'un effet important de la présence de l'agent oxydant sur la diminution de la masse moléculaire. Cependant, le simple traitement

thermomécanique subi par les polymères du fait de leur passage dans l'extrudeuse explique une partie de la dégradation des macromolécules et donc de la réduction de la masse moléculaire. La présence de l'agent oxydant ne vient qu'amplifier le processus de dégradation des polymères. Wing et Willett (1997) ont ainsi montré que la dégradation de la structure moléculaire par effet mécanique (cisaillement) lors d'une oxydation au peroxyde d'hydrogène par un procédé d'extrusion réactive est très favorable à l'obtention d'amidons oxydés solubles à teneur importante en groupements carbonyles et carboxyles.

La technologie d'extrusion réactive apparaît appropriée pour conduire des réactions d'oxydation de biopolymères hautement visqueux, car la contrainte mécanique exercée renforce l'efficacité du processus. Dans le cadre du projet Synthons, nous cherchons à mettre au point des procédés d'oxydation de divers polysaccharides d'origine végétale sur une extrudeuse de taille pilote.

1.3. Modélisation du procédé d'extrusion réactive

Dans les procédés d'extrusion réactive, le grand nombre de variables opératoires et la complexité de leurs interactions font que les équipements ne sont généralement pas utilisés de manière optimale. La réussite du procédé dépend encore beaucoup de l'expérience des opérateurs. Disposer d'un modèle général de l'opération d'extrusion réactive permet d'accélérer significativement les cycles de développement de nouveaux procédés.

De nombreux auteurs se sont penchés sur la modélisation des procédés d'extrusion réactive. Parmi les modèles de compréhension du procédé d'extrusion réactive, on distingue généralement deux types d'approches (Vergnes et Berzin (2006)) : des approches fondées sur les phénomènes de transport (lois de la mécanique des fluides) d'une part, et des approches fondées sur des concepts du génie des procédés, reposant sur l'étude expérimentale de la distribution des temps de séjour (DTS) et la représentation de l'extrudeuse à l'aide de réacteurs idéaux d'autre part.

1.3.1. Modèles fondés sur les phénomènes de transport

1.3.1.1. Introduction

Dans le domaine des polymères, le procédé d'extrusion consiste à mettre en forme un matériau initialement solide par fusion, écoulement au sein d'une extrudeuse puis forçage à travers une filière. Le polymère fondu est généralement un fluide complexe, et la réussite du procédé passe par la maîtrise de l'écoulement du fluide dans l'équipement. Par conséquent, les modèles mathématiques reposant sur les lois de la mécanique des fluides (équations de Navier-Stokes) et sur les comportements rhéologiques des fluides complexes apparaissent comme une réponse évidente aux problématiques de conception et d'optimisation d'équipements pour les procédés d'extrusion. Dans les procédés d'extrusion réactive, les propriétés de l'écoulement et le comportement rhéologique du mélange réactif doivent être couplés aux phénomènes réactionnels.

Après avoir présenté les approches de modélisation fondées sur la mécanique des fluides pour les procédés d'extrusion (non réactive), nous montrerons comment ces approches ont été exploitées pour la modélisation de procédés d'extrusion réactive, et notamment les méthodes proposées pour relever le défi du couplage entre écoulement, comportement rhéologique et avancement des réactions.

1.3.1.2. Modèles pour les procédés d'extrusion

Parmi les modèles d'extrusion fondés sur les phénomènes d'écoulement et les lois de comportement rhéologique, on trouve des approches plus ou moins complexes suivant l'objectif poursuivi et le niveau de précision requis. Les modèles les plus complexes, reposant sur la modélisation de l'écoulement prenant en compte deux ou trois dimensions de l'espace, visent à améliorer la compréhension de phénomènes locaux. Dès lors que l'on souhaite disposer de modèles globaux du procédé (de la trémie d'alimentation à la filière), on a généralement recours à des modèles simplifiés à une dimension.

1.3.1.2.a. Modèles fondés sur la description de l'écoulement en 3D (CFD)

Les modèles les plus précis sont obtenus par la résolution numérique des équations de Navier-Stokes dans les trois dimensions de l'espace. Le fluide mis en œuvre doit être décrit à l'aide d'un modèle rhéologique approprié : modèle newtonien, loi en puissance, modèle de Carreau-Yasuda, ou encore modèles viscoélastiques (Nigen et Chaidron (2006)). La géométrie du système doit être décrite avec précision et l'espace discrétisé par un maillage.

Ces modèles présentent l'avantage d'être totalement prédictifs, dans la mesure où ils s'appuient sur une connaissance de la physique du système. Cependant, la précision des modèles étant fortement liée au maillage, une bonne précision n'est acquise qu'au prix d'une quantité de calculs importante, car l'espace mémoire nécessaire pour résoudre le problème augmente avec le nombre de nœuds (Nigen et Chaidron (2006)). Bien que la parallélisation constitue actuellement une voie prometteuse pour réduire les temps de calcul, ceux-ci restent encore trop longs pour envisager des modèles 3D globaux de procédés d'extrusion du point d'alimentation à la filière. Les simulations fournies par les modèles 3D sont généralement limitées à des portions d'éléments de vis. Parmi les logiciels clé en main disponibles, nous pourrions citer par exemple le logiciel Polyflow[®] de Fluent Inc. Dédié aux écoulements de fluides viscoélastiques et fondé sur la méthode des éléments finis, ce logiciel utilise une technique itérative pour optimiser le design d'une filière d'extrusion en partant de la géométrie d'une pièce finie (Nigen et Chaidron (2006)).

Les modèles de mécanique des fluides numérique en trois dimensions présentent un réel intérêt en conception lorsque l'on cherche par exemple à optimiser un nombre limité de paramètres géométriques ou adapter une extrudeuse à une filière. Ils permettent également d'évaluer certaines propriétés physiques du matériau difficilement mesurables, de détecter des zones d'échauffement potentielles ou de suivre l'évolution des contraintes subies par le matériau (Barrera et al. (2008)). Cependant, compte tenu de la quantité et de la durée des calculs requis dans ce type de modèle, il est préférable dans certains cas de faire appel à des modèles simplifiant la description des écoulements, par exemple en réduisant le nombre de dimensions spatiales considérées.

1.3.1.2.b. Approches monodimensionnelles

Les approches monodimensionnelles ont permis l'élaboration de logiciels de simulation dédiés aux procédés d'extrusion baxis parmi lesquels nous pouvons citer (White et Markarian (2002)) :

- Akro-Co-Twin Screw[®], commercialisé depuis 1990 (University of Akron's Institute of Polymer Engineering) ;
- TXS[™] (Twin-Screw Extruder Simulator), commercialisé depuis 1996 (Polymer Processing Institute in Newark, New Jersey) ;
- Ludovic (« Logiciel pour l'Utilisation des Double Vis Corotatives »), développé par le CEMEF (Centre de Mise en Forme des Matériaux) et l'INRA (Institut National de la Recherche Agronomique) et commercialisé depuis 1998.

Le logiciel Ludovic a été développé à partir d'études consacrées à la cuisson-extrusion de biomatériaux. Il repose sur une description monodimensionnelle de l'écoulement et permet de calculer rapidement les principaux paramètres du procédé, tels que le taux de remplissage, la pression, la température, la vitesse de cisaillement, ou encore le temps de séjour moyen (Tayeb et al. (1988) ; Meijer et Elemans (1988) ; Della Valle et al. (1993) ; Vergnes et al. (1998)). Le logiciel est organisé par modules correspondant chacun à un type d'élément de vis particulier : pas direct rempli (sous pression), pas direct non rempli (sans pression), pas inverse et éléments malaxeurs. Le calcul est limité à l'état fondu. La fusion est supposée se produire au niveau du premier élément restrictif du profil de vis. Les données que l'utilisateur doit fournir sont les suivantes :

- données relatives au profil de vis (type d'élément, paramètres géométriques) ;
- paramètres opératoires (vitesse de rotation, débit matière, température de régulation des fourreaux) ;
- propriétés physiques et rhéologiques du matériau (loi de viscosité, paramètres thermiques).

Un certain nombre d'approximations sont utilisées pour la modélisation de l'écoulement. Afin de s'affranchir du caractère instationnaire de la géométrie, le fourreau est supposé en rotation autour des vis fixes, en non le contraire comme dans la réalité. L'élément de volume considéré pour la résolution des équations de l'écoulement est la « chambre en C », (définie en I.2.2.1), assimilée à un système de Couette avec effets de bord.

Les équations de Stokes sont résolues pour un fluide isotherme, incompressible et à comportement newtonien équivalent en utilisant un système de coordonnées cylindriques dans lequel les sections des chenaux sont perpendiculaires aux filets de vis.

Comme nous l'avons déjà expliqué en I.2.2.1, l'extrudeuse bivi corotative fonctionne avec un remplissage partiel des chenaux de vis. Etant donné que le point où démarre la mise en

pression du matériau est inconnu, le calcul itératif effectué par le logiciel Ludovic commence au niveau de la filière et remonte pas à pas vers l'amont du profil. Le principe est le suivant :

1. Une température finale du produit est choisie arbitrairement.
2. La perte de charge correspondante dans la filière est calculée, ce qui permet de connaître la valeur de pression à créer en amont de la filière.
3. L'évolution de la pression et de la température est calculée élément par élément en remontant vers l'aval du profil, jusqu'à ce que la pression s'annule⁴.
4. S'il existe un élément restrictif plus en amont du profil, le calcul est poursuivi en prenant en compte le fait que les vis ne sont plus totalement remplies lorsque la pression matière est nulle.
5. S'il n'existe pas d'autre élément restrictif plus en amont, la température calculée au point où la pression s'annule est comparée à la température de fusion du matériau. Si les températures coïncident, le calcul est terminé. Dans le cas contraire, la valeur de température matière en sortie de filière que l'on avait initialisée arbitrairement est modifiée jusqu'à convergence.

La méthode de calcul utilisée est schématisée sur la Figure 19. Les paramètres calculés par le logiciel sont :

- les longueurs remplies du profil de vis ;
- la température matière le long des vis ;
- la pression matière le long des vis ;
- le temps de séjour cumulé du matériau traité le long des vis.

La distribution des temps de séjour, en revanche n'est pas calculée.

⁴ Le terme de pression désigne ici la pression relative par rapport à la pression atmosphérique. Une pression « nulle » désigne en fait une pression égale à la pression atmosphérique.

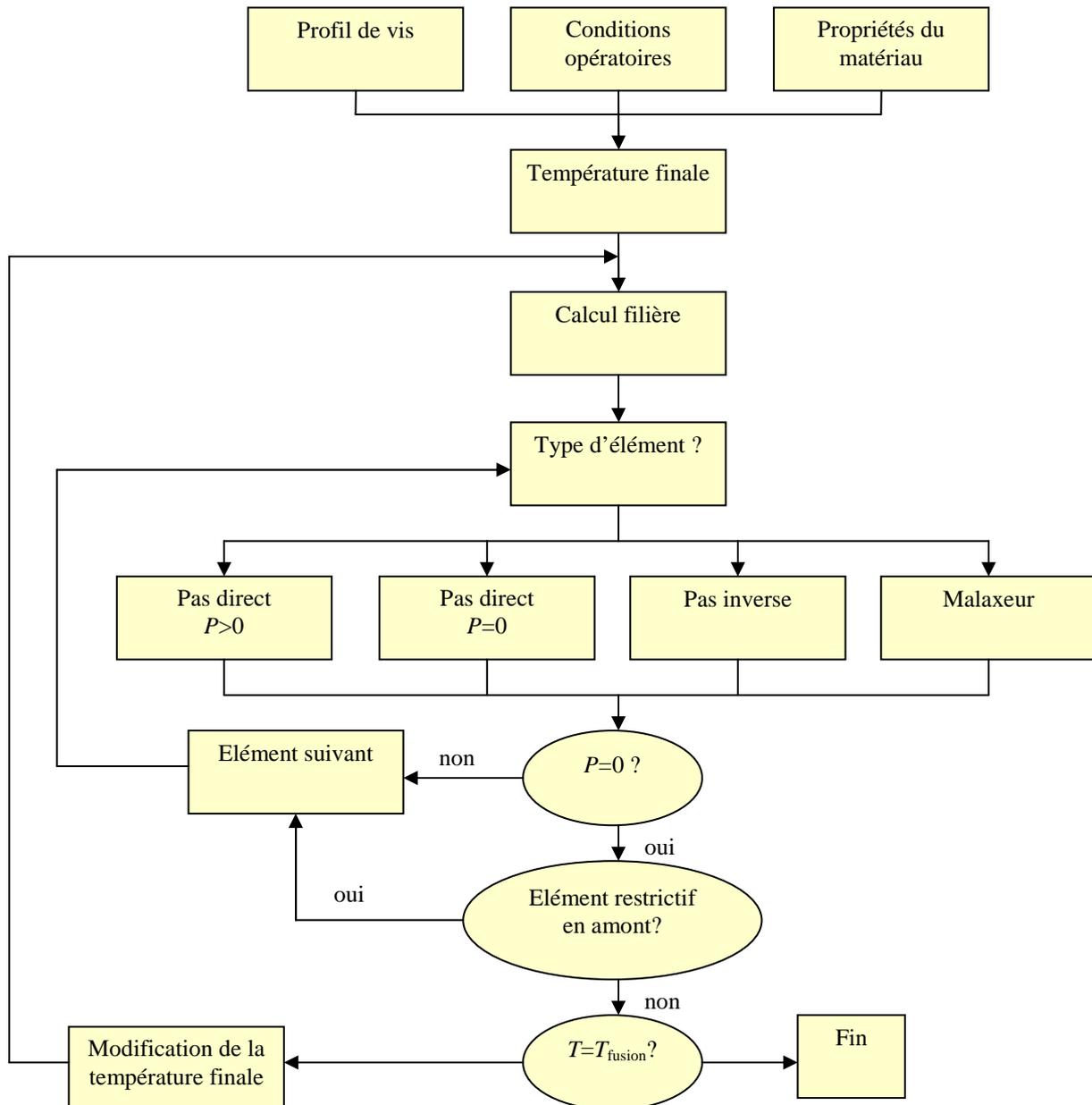


Figure 19. Algorithme de calcul utilisé dans la version non réactive du logiciel Ludovic (Berzin (1998))

1.3.1.3. Modèles pour les procédés d'extrusion réactive

A l'heure actuelle, les seules approches inspirées de la mécanique des fluides numérique prenant en compte des réactions chimiques et permettant d'avoir des résultats de simulation rapides (en moins d'une minute) pour la totalité du procédé d'extrusion réactive (c'est-à-dire de la trémie d'alimentation jusqu'à la filière de sortie) sont les approches

monodimensionnelles telles que celle utilisée dans le logiciel Ludovic. Cet outil, initialement développé pour l'extrusion, fut ensuite adapté pour les procédés d'extrusion réactive grâce aux travaux de thèse de Berzin (1998) qui étudia deux cas de figure pour le développement de la version « réactive » de Ludovic :

1. le cas d'une réaction dont l'avancement n'a pas d'effet significatif sur le comportement rhéologique du mélange traité : la transestérification des EVA (copolymères d'éthylène et d'acétate de vinyle) ;
2. le cas d'une réaction dont l'avancement a un effet significatif sur le comportement rhéologique du mélange traité : la dégradation peroxydique du polypropylène.

Dans le premier cas, les interactions entre la cinétique de la réaction et les paramètres de l'écoulement peuvent être négligées.

Le programme calcul les températures, pressions et temps de séjour jusqu'à ce que le critère de convergence soit atteint comme expliqué en I.3.1.2.b. Ensuite, il calcule le degré d'avancement de la réaction à partir de la température matière et du temps de séjour dans chaque élément, en commençant au niveau du point d'injection des réactifs. Ce calcul suppose d'avoir développé un modèle cinétique de la réaction considérée.

Afin d'expliquer le principe utilisé, considérons l'élément de vis dans lequel sont injectés les réactifs, noté ici k et constitué de m chambres en C. Soit f la fonction décrivant le taux d'avancement de la réaction en fonction du temps et de la température. Le taux d'avancement dans la première chambre en C de l'élément de vis k est calculé ainsi :

$$\Delta\chi_{k,1} = f(T_{k,1}, t_{k,1}) \quad (25)$$

où $\Delta\chi_{k,1}$ (%) est le taux d'avancement de la réaction considérée et $T_{k,1}$ et $t_{k,1}$ sont respectivement la température matière et le temps de séjour calculés dans la première chambre en C de l'élément k .

A l'entrée de la chambre en C suivante, l'avancement de la réaction est égal à $\Delta\chi_{k,1}$. Le calcul de la variation du pourcentage de conversion dans la seconde chambre en C, où règne une température matière $T_{k,2}$, nécessite de se réajuster sur la courbe cinétique correspondante et de calculer le temps nécessaire pour passer de la courbe de température $T_{k,1}$ à la courbe de température $T_{k,2}$, noté $t_{k,1}^*$ et calculé par inversion de la fonction f :

$$t_{k,1}^* = f^{-1}(\chi_{k,1}, T_{k,2}) \quad (26)$$

Le même raisonnement est réitéré, élément par élément, vers l'aval de la vis. La méthode de calcul est expliquée sur la Figure 20.

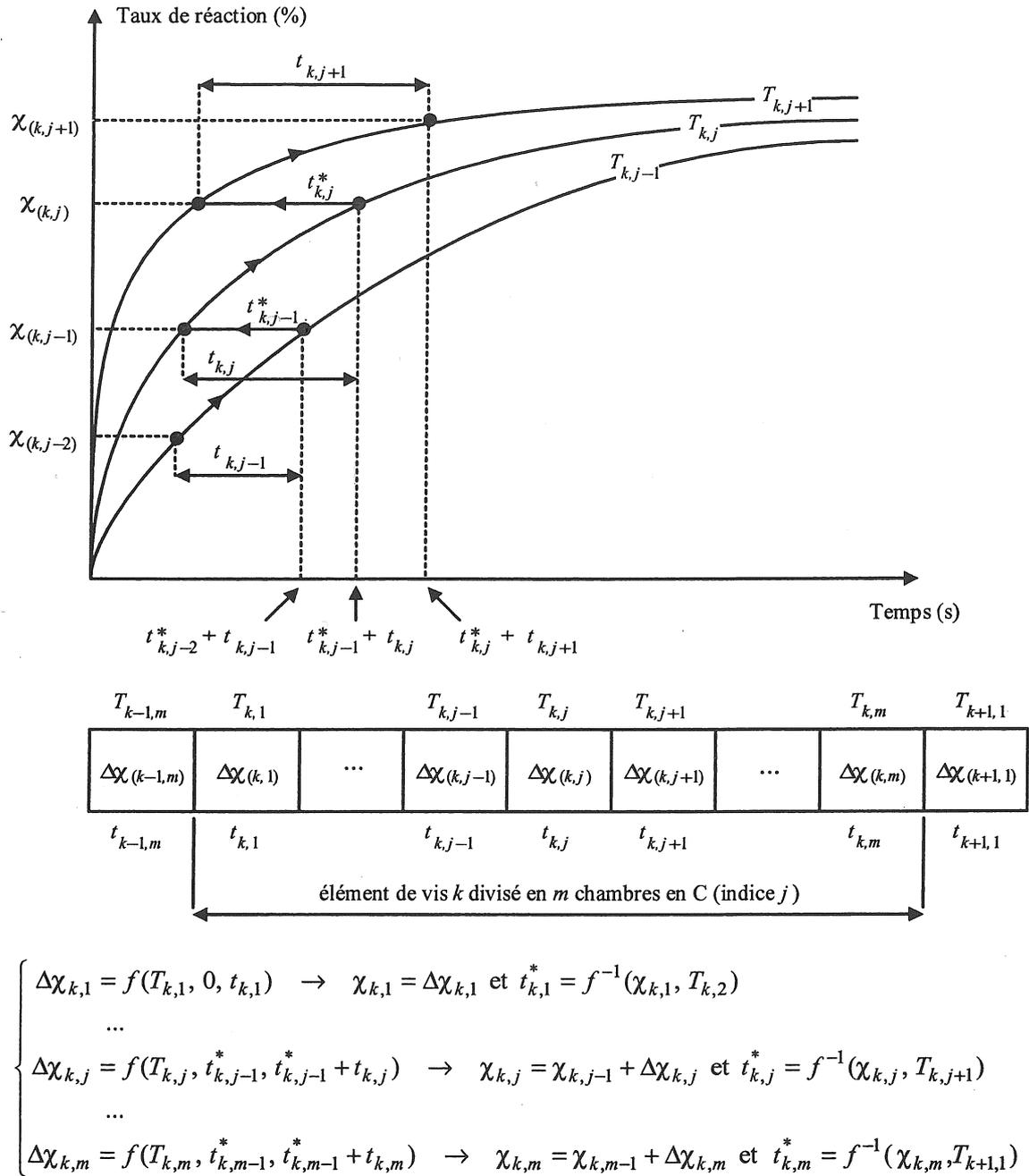


Figure 20. Principe du calcul du degré d'avancement de la réaction le long des vis dans le logiciel Ludovic (Berzin (1998))

Dans cas où le couplage entre les paramètres de l'écoulement et l'avancement de la réaction ne peut plus être négligé, on suppose que les changements de viscosité liés à la réaction ne modifient pas le taux de remplissage des vis. Un premier calcul de la filière vers la trémie d'alimentation est réalisé comme expliquée en I.3.1.2.b, avec les propriétés rhéologiques et physiques du matériau initial non modifié. Puis, un second calcul est effectué, cette fois-ci de

la trémie d'alimentation vers la filière. Au niveau des points de démarrage en pression (au voisinage d'éléments restrictifs), un premier profil de pression est établi en couplant la réaction et le calcul thermomécanique. Deux cas peuvent alors se présenter.

Soit la pression calculée en sortie de l'élément restrictif est positive, auquel cas il faut avancer le point où commence la montée en pression ; si au contraire la pression en sortie de l'élément restrictif est négative, le point où commence la mise en pression doit être reculé, et ainsi de suite jusqu'à convergence du système (Figure 21).

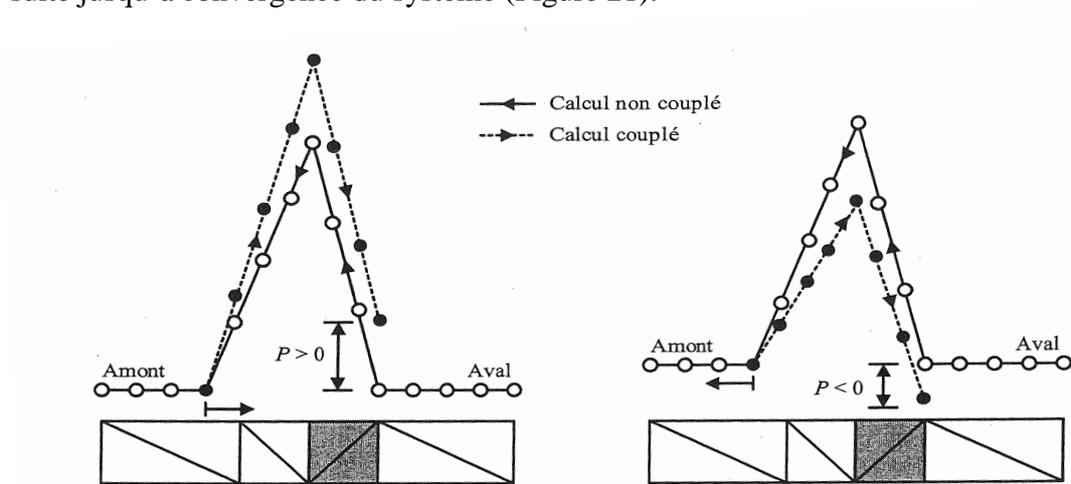


Figure 21. Profils de pression au niveau des éléments restrictifs (Berzin (1998))

La version réactive du logiciel Ludovic a récemment été utilisée pour simuler une réaction de cationisation d'amidon par extrusion réactive (Tara (2005) ; Berzin et al. (2007a)). La réaction de cationisation n'affectant pas de manière significative le comportement rhéologique de l'amidon dans l'extrudeuse, le calcul de l'avancement de la réaction n'a pas été couplé avec celui de l'évolution de la viscosité du matériau au cours du traitement. Les prédictions du modèle quant au degré d'avancement de la réaction en fonction des paramètres opératoires reproduisent de façon satisfaisante les résultats expérimentaux obtenus sur deux extrudeuses de tailles différentes (Clextral BC21 et Clextral BC45). Suite à ces travaux, Berzin et al. (2007b) ont proposé une méthode pour l'optimisation et la mise à l'échelle d'une extrudeuse, en prenant l'exemple de la réaction de cationisation de l'amidon. La méthode d'optimisation consiste à réaliser des simulations successives à l'aide du logiciel Ludovic, en modifiant progressivement le profil de vis de manière à augmenter le taux de conversion final, tout en contrôlant les paramètres limitants du procédé tels que l'énergie mécanique spécifique ou la température atteinte lors du traitement. Berzin et al. (2007b) montrent également comment

utiliser la simulation pour prédire les performances du procédé lors du passage d'une extrudeuse de laboratoire (BC21) à une extrudeuse de taille industrielle (BC72). Cependant, la méthode d'extrapolation proposée pour le passage d'une extrudeuse BC21 à une extrudeuse BC72, fondée sur des résultats de simulation, n'est pas accompagnée de validation expérimentale.

1.3.1.4. Conclusion

Le point fort des modèles d'extrusion construits à partir des lois de la mécanique des fluides réside dans la description des phénomènes liés à l'écoulement et des transferts thermiques. Ces modèles sont d'autant plus précis que le nombre de dimensions spatiales considérées est important (les modèles en 3D étant les plus fiables), mais cette précision n'est acquise qu'au prix d'une quantité importante de calculs qui peuvent être longs à mettre en œuvre (les durées d'une simulation pouvant atteindre plusieurs jours). Le couplage de modèles d'écoulement en 2D ou 3D avec des calculs d'avancement de réactions dans le cas de procédés d'extrusion réactive serait beaucoup trop coûteux en calculs pour envisager des modèles globaux du procédé (de la trémie d'alimentation à la filière de sortie) fournissant un résultat de simulation rapide et pouvant être intégré dans un simulateur statique. Ce genre d'approches apparaît donc peu approprié pour répondre à la problématique de cette thèse. De plus, étant fondés sur des calculs d'écoulement à l'état fondu, ces modèles semblent moins performants pour prendre en compte des changements d'état du matériau en cours d'extrusion, surtout lorsque ceux-ci sont complexes comme dans le cas de procédés d'extrusion réactive de biopolymères.

Les approches simplifiées monodimensionnelles, telles que celle utilisée dans le logiciel Ludovic, permettent de réduire considérablement les temps de calcul, fournissant alors des résultats de simulation quasiment immédiats, mais ce au détriment de la précision dans la description des phénomènes liés à l'écoulement. De tels outils ne sont pas destinés à une utilisation en conception fine d'équipements, mais plutôt pour l'optimisation globale d'un procédé. Ils peuvent également servir d'outils pédagogiques. Ces modèles simplifiés permettent de réaliser des calculs couplés entre l'avancement des réactions et les paramètres thermomécaniques du système (Berzin (1998)). Ils présentent un bon caractère prédictif puisqu'ils sont construits uniquement à partir de connaissances théoriques sur le système.

Cependant, la qualité des résultats obtenus passe par une très bonne caractérisation des propriétés rhéologiques du matériau et une connaissance précise des cinétiques réactionnelles.

Or, lorsque l'on s'intéresse à des applications pour lesquelles les mécanismes réactionnels ne sont pas clairement élucidés, l'établissement de lois cinétiques fiables peut représenter un obstacle majeur. Il peut être en effet très difficile et/ou coûteux de reproduire à l'échelle du laboratoire les conditions réellement rencontrées lors du procédé d'extrusion. Est-il légitime de transposer des cinétiques réactionnelles établies en conditions isothermes au laboratoire à des conditions d'extrusion ? De plus, les approches fondées sur des lois de la mécanique des fluides reposent sur l'hypothèse d'un milieu réactif homogène. Or dans la pratique, les flux d'entrée du système se présentent souvent sous plusieurs phases : le polymère est généralement introduit sous forme de poudre ou de granulés, les réactifs peuvent être injectés via une alimentation liquide. Le mélange réactionnel peut comporter plusieurs types de polymères non miscibles. Des changements de phase se produisent au cours du traitement. L'hypothèse d'un milieu homogène peut donc apparaître comme étant assez éloignée de la réalité dans certaines applications, et la prise en compte de l'hétérogénéité du matériau dans les modèles de type mécanique des fluides engendrerait un alourdissement non négligeable des calculs. Au vu de ces éléments, il peut donc s'avérer judicieux de faire appel dans certains cas à des modèles mathématiques à caractère plus empirique, fondés sur des concepts du génie des procédés tels que la représentation globale de l'écoulement par des associations de réacteurs idéaux.

1.3.2. Modèles fondés sur des associations de réacteurs idéaux

1.3.2.1. Introduction

Dans les procédés d'extrusion réactive pour lesquels la durée de la réaction est du même ordre de grandeur que le temps de séjour moyen, la DTS a un effet marqué sur la réussite du procédé et constitue un paramètre fondamental. Cette grandeur présente l'intérêt de pouvoir être mesurée expérimentalement assez aisément (Zoulalian (1996)). La DTS expérimentale est généralement obtenue en introduisant un traceur à un instant donné dans le flux d'alimentation de l'extrudeuse et en mesurant l'évolution de la concentration en traceur dans le flux de sortie. Les DTS observées expérimentalement dans les procédés d'extrusion bivis présentent généralement une allure intermédiaire entre les deux cas limites que sont le

réacteur piston et le réacteur continu parfaitement agité (Puaux et al. (2000)), d'où l'idée de modéliser l'écoulement de façon globale en utilisant des combinaisons de réacteurs idéaux. Les bilans matière et énergie sont alors établis à l'échelle d'un réacteur. Les équations peuvent être écrites en régime transitoire comme en régime permanent.

Plusieurs modèles ont été proposés pour représenter l'écoulement dans les extrudeuses baxis. Ceux-ci comportent généralement un réacteur piston pour représenter la zone d'alimentation, combiné avec d'autres modèles de réacteurs pour représenter les phénomènes de mélange dans le profil de vis. Puaux et al. (2000) ont comparé les performances de trois modèles pour représenter les DTS observées expérimentalement sur une extrudeuse Clextal BC21 : le modèle à dispersion axiale et les modèles de simple et double cascade de réacteurs parfaitement agités avec reflux.

I.3.2.2. Modèle à dispersion axiale

Le modèle à dispersion axiale consiste à superposer un écoulement piston convectif et une dispersion aléatoire obéissant à la loi de Fick. La fonction de distribution des temps de séjour de ce modèle est de la forme (Froment et Bischoff (1990), Wen et Fan (1975), d'après Puaux et al. (2000)) :

$$E(\tau_a) = \frac{2}{Pe} \exp\left(\frac{Pe}{2}\right) \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\lambda_k (Pe^2 + 4\lambda_k^2) \sin \lambda_k}{Pe^2 + 4Pe + 4\lambda_k^2} \times \exp\left(-\frac{Pe^2 + 4\lambda_k^2}{4Pe} \tau_a\right) \quad (27)$$

où Pe est le nombre de Peclet, τ_a est le temps adimensionnel et λ_k ($k=1,2,3\dots$) sont les racines strictement positives (par ordre croissant) de l'équation :

$$(4\lambda^2 - Pe^2) \sin \lambda = 4\lambda Pe \cos \lambda \quad (28)$$

I.3.2.3. Cascade de réacteurs parfaitement agités avec reflux

Le simple modèle de cascade de RCPA ne permet pas de représenter les écoulements de reflux dont les extrudeuses baxis sont le siège au niveau des éléments restrictifs (Puaux et al. (2000)). Il est donc nécessaire d'utiliser un modèle de cascade de RCPA avec reflux (Figure 22).

Lorsque le taux de reflux - égal au rapport du débit de reflux (Q_r) sur le débit net vers l'aval (Q) - tend vers l'infini, le modèle se rapproche d'un simple réacteur parfaitement agité. Lorsque le taux de reflux est nul, le modèle équivaut à une cascade de réacteurs parfaitement agités sans reflux.

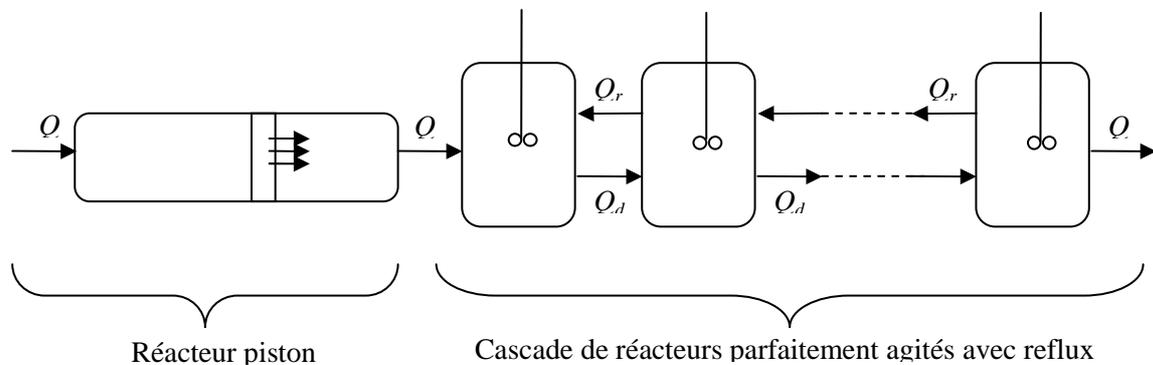


Figure 22. Modèle avec cascade de réacteurs parfaitement agités avec reflux (Q = débit net vers l'aval ; Q_d =débit direct ; Q_r =débit de reflux)

I.3.2.4. Double cascade de réacteurs parfaitement agités avec reflux

Le modèle de double cascade de RCPA avec reflux proposé par Bozga et al. (1994) vise à représenter la contribution de chaque vis au mélange axial (Figure 23).

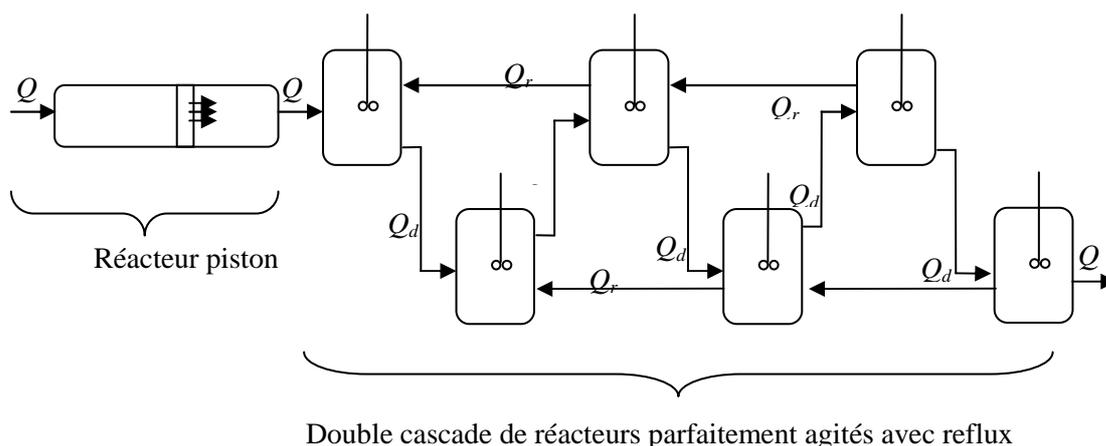


Figure 23. Modèle avec double cascade de réacteurs parfaitement agités avec reflux (Q = débit net vers l'aval ; Q_d =débit direct ; Q_r =débit de reflux) (Puax et al. (2000))

L'étude comparative de ces trois modèles menée par Puax et al. (2000) montre que le modèle comportant une double cascade de RCPA avec reflux n'apporte pas d'amélioration

significative par rapport au modèle de simple cascade de RCPA avec reflux dans la représentation des DTS expérimentales.

I.3.2.5. Modélisation de procédés d'extrusion réactive

La représentation de l'écoulement à l'aide d'associations de réacteurs idéaux permet une simplification considérable des calculs lorsque l'on cherche à calculer un avancement de réaction. En effet, lorsque la vitesse de la réaction est une fonction linéaire de la concentration, alors la seule connaissance de la DTS peut suffire à prédire la conversion en régime permanent à la sortie du système, à condition que la loi cinétique soit connue par ailleurs. L'avancement de la réaction à la sortie du réacteur est calculé ainsi (Villiermaux (1995)) :

$$\bar{X} = \int_0^{\infty} X_{RF}(t)E(t)dt \quad (29)$$

où $X_{RF}(t)$ est l'avancement de la réaction en réacteur fermé.

De tels modèles ont été appliqués avec succès pour modéliser des réactions en conditions d'extrusion. Ainsi par exemple, Ganzeveld et al. (1994) ont utilisé cette approche pour la polymérisation en masse du n-buthylmethacrylate dans une extrudeuse bivi contrarotative. Le modèle proposé consiste à modéliser les chambres en C par des RCPA et à effectuer des bilans matière et thermique pour chaque RCPA. Ce modèle est couplé à un modèle cinétique dans lequel la masse molaire moyenne est une fonction linéaire du taux de conversion. Les résultats obtenus sont satisfaisants, excepté pour les plus faibles vitesses de rotation des vis.

Les modèles utilisant une représentation macroscopique de l'écoulement à l'aide de réacteurs idéaux nécessitent généralement deux ou trois paramètres ajustables pour pouvoir reproduire les DTS expérimentales. Les paramètres les plus couramment utilisés dans ces approches sont le temps de retard, le nombre de réacteurs et un autre paramètre de forme. Ces paramètres sont identifiés expérimentalement et, de ce fait, les modèles qui en découlent ne présentent pas de caractère prédictif en dehors des conditions opératoires utilisées pour l'ajustement de ces paramètres.

1.3.2.6. Conclusion

Les modèles fondés sur la représentation macroscopique de l'écoulement à l'aide de combinaisons de réacteurs idéaux permettent de décrire l'avancement des réactions à l'échelle d'un réacteur, sans passer par la description locale de l'écoulement. Ils présentent l'avantage de fournir des calculs extrêmement rapides. Cependant, étant donné qu'ils sont construits en effectuant un simple lissage de courbes expérimentales de DTS par des modèles de réacteurs idéaux, ils ne peuvent pas présenter de caractère prédictif. Ils font intervenir des paramètres devant être ajustés expérimentalement et n'intègrent pas de lois physiques visant à décrire les phénomènes d'écoulement. Ils ne sont donc pas transposables d'une configuration de vis à une autre. C'est leur principal point faible comparativement aux approches fondées sur les lois de la mécanique des fluides.

Afin de combiner les avantages des deux types d'approches, des modèles mixtes fondés sur la représentation de l'écoulement à l'aide de combinaisons de réacteurs idéaux, mais intégrant des lois physiques, ont été proposés.

1.3.3. Modèles issus d'une approche mixte

Les modèles issus d'une approche dite « mixte » visent à coupler l'approche fondée sur les lois de la mécanique des milieux continus à l'approche fondée sur la représentation macroscopique de l'écoulement à l'aide de réacteurs idéaux. De Graff et al. (1997) furent pionniers en la matière.

1.3.3.1. Premier modèle mixte pour une extrudeuse baxis contrarotative

De Graff et al. (1997) proposent un modèle pour un procédé d'extrusion baxis contrarotative. Les deux réactions considérées sont la gélatinisation de l'amidon et le greffage de polystyrène sur l'amidon. L'extrudeuse est considérée comme constituée de quatre zones fonctionnelles (Figure 24).

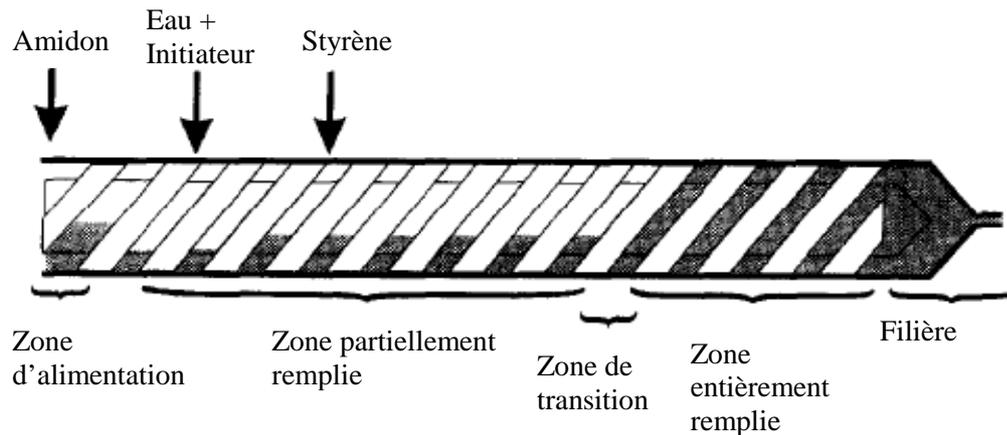


Figure 24. Zones fonctionnelles de l'extrudeuse baxis contrarotative (De Graff et al. (1997))

Les hypothèses utilisées sont les suivantes :

- Chaque chambre en C est assimilée à un RCPA.
- A chaque tour de vis, le contenu d'une chambre en C est transféré dans la chambre en C suivante sur la même vis (Figure 25).
- Les gradients de pression sont nuls dans la zone partiellement remplie.
- La zone d'alimentation se comporte comme un RCPA.
- La filière est le siège d'un écoulement de type piston.
- La densité est constante dans la zone partiellement remplie, mais différente de la densité dans la zone entièrement remplie. Le changement de densité a lieu dans la zone de transition.

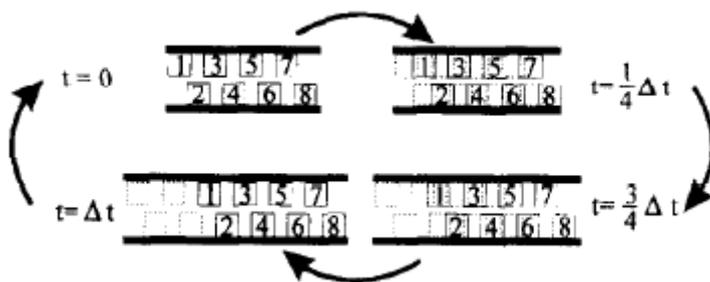


Figure 25. Déplacement des chambres en C (De Graff et al. (1997))

Pour chaque RCPA du système, un bilan matière est établi, visant à décrire l'évolution de la concentration en un traceur au cours du temps, en fonction des débits entrant et sortant du RCPA. Les expressions des débits circulant entre les RCPA utilisent les résultats de Janssen (1978) qui définit quatre types d'écoulement de fuite dans les extrudeuses baxis contrarotatives, dont les expressions peuvent être mises sous la forme :

$$Q_f = A_f N + B_f \frac{\Delta P}{\eta} \quad (30)$$

où Q_f ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) est le débit de fuite considéré, A_f et B_f sont des paramètres fonctions de la géométrie du système vis/fourreau (Janssen (1978)), ΔP (Pa) est la différence de pression entre deux chambres en C consécutives et η (Pa.s) est la viscosité du matériau à l'endroit considéré.

Les débits de matière entre les différents réacteurs sont alors décrits en utilisant des lois physiques simples, et non plus ajustés sur des mesures expérimentales comme dans les modèles fondés uniquement sur la représentation de l'extrudeuse par des agencements de réacteurs idéaux.

Le modèle obtenu permet de prédire la DTS en fonction du débit d'alimentation et de la vitesse de rotation des vis lors d'un procédé d'extrusion réactive sans avoir recours à un paramètre d'ajustement. En effet, le nombre de RCPA est déterminé par la géométrie de l'extrudeuse et les débits circulant entre les RCPA sont déterminés d'après des lois d'écoulement tirées des travaux de Janssen (1978).

1.3.3.2. Couplage entre calcul thermomécanique et modèle de réacteurs idéaux

Une autre stratégie consiste à utiliser conjointement un outil de calcul d'écoulement et un modèle de réacteurs idéaux, dont la structure est définie à partir du résultat du calcul d'écoulement. C'est la stratégie qu'a adoptée Poulesquen (2001) qui, dans ses travaux de thèse, a proposé une méthode pour modéliser la DTS globale dans une extrudeuse baxis corotative. Le caractère prédictif du modèle est assuré par l'utilisation du logiciel de calcul Ludovic (cf. I.3.1.2.b). Celui-ci est utilisé pour calculer les principaux paramètres de l'écoulement, dont le temps de séjour moyen et le taux de remplissage. A partir de ce premier calcul, l'extrudeuse est modélisée par un agencement de réacteurs idéaux définis par leur temps de séjour moyen ou par un paramètre pouvant être ramené à un paramètre géométrique de l'extrudeuse. L'avantage de cette approche est de pouvoir prédire la DTS globale du système sans aucun paramètre d'ajustement. L'accord entre les DTS mesurées et prédites est tout à fait satisfaisant. Cependant, le choix des types de réacteurs à utiliser pour représenter l'écoulement n'est pas évident et nécessite des études expérimentales assez poussées. A

priori, le choix des types de réacteurs utilisés par Poulesquen (2001) n'est pas nécessairement valable pour tous les profils de vis.

I.3.3.3. Modèle de Choulak (2004)

Le modèle de Choulak (2004), bien que construit sur une représentation de l'extrudeuse par une association de réacteurs idéaux, intègre une description locale des écoulements en prenant appui sur des lois simplifiées de la mécanique des milieux continus. Il s'agit d'un modèle dynamique développé à des fins de contrôle/commande d'une réaction de polymérisation de l' ϵ -caprolactone. Ce modèle, prenant en compte des lois physiques, intègre plus de connaissance théorique que les modèles fondés uniquement sur la représentation de l'extrudeuse par des réacteurs idéaux, ce qui lui confère un caractère prédictif. Ce modèle est issu d'une approche similaire à celle proposée par De Graff et al. (1997) présentée en I.3.3.1., mais développée ici pour l'extrudeuse bavis corotative et non pour l'extrudeuse bavis contrarotative.

I.3.3.3.a. Principe général

L'extrudeuse bavis corotative est modélisée par une cascade de réacteurs continus parfaitement agités (RCPA) avec ou sans reflux suivant le niveau de remplissage des éléments de vis. En effet, une zone de vis à pas direct non remplie assure le convoyage de la matière de l'amont vers l'aval de la machine. La matière est transportée sous l'effet du mouvement relatif des vis, qui agissent comme une pompe volumétrique. Localement, la matière subit un mélange. Ce mode de transport de la matière peut être modélisé par une cascade de RCPA placés en série. L'agitation au sein d'un RCPA permet de représenter le mélange local de la matière, tandis que les débits de matière entre les réacteurs successifs correspondent au débit de pompage créé par le mouvement relatif des vis (Figure 26).

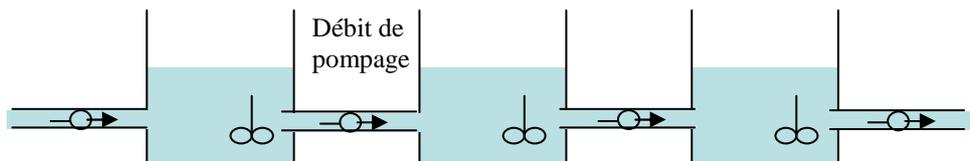


Figure 26. Modélisation de l'écoulement dans une zone non remplie à l'aide d'une cascade de RCPA (Choulak (2004))

Une zone remplie est le siège d'une mise en pression (pas direct) ou d'une perte de charge (élément restrictif), et occasionne donc un écoulement de reflux sous l'effet du gradient de pression. L'écoulement peut donc être représenté à l'aide d'une cascade de RCPA avec reflux (Figure 27). La présence du reflux fait augmenter le taux de remplissage des éléments de vis précédents.

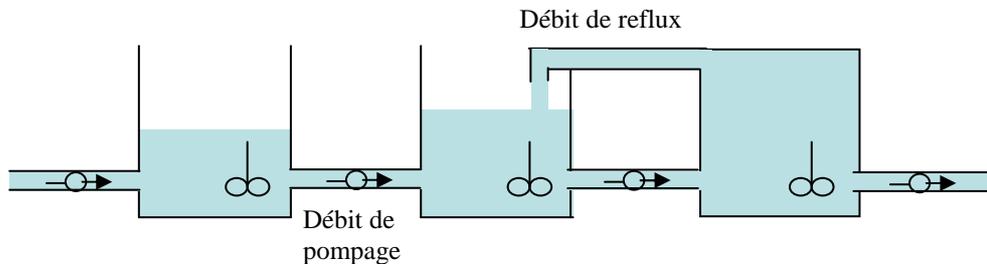


Figure 27. Modélisation de l'écoulement au voisinage d'une zone remplie (Choulak (2004))

Le modèle de Choulak (2004) permet un couplage entre les deux approches classiquement utilisées pour modéliser les procédés d'extrusion : l'approche fondée sur la prise en compte des lois de la mécanique des fluides et l'approche fondée sur la représentation globale de l'écoulement à l'aide de combinaison de réacteurs idéaux. Ceci permet d'allier les avantages de ces deux types d'approches (simplification des calculs et caractère prédictif). Le seul paramètre à ajuster dans le modèle d'écoulement est le nombre de RCPA à utiliser pour représenter la contribution des zones partiellement remplies (les zones entièrement remplies, correspondant aux éléments restrictifs, sont représentées chacune par un RCPA). Le nombre de RCPA à utiliser peut être ajusté par mesure expérimentale de la DTS. De plus, le modèle permet à la fois une simulation dynamique et statique du procédé. Le comportement en régime stationnaire est obtenu après un temps suffisamment long de simulation lorsque les conditions opératoires sont fixes.

I.3.3.3.b. *Prise en compte de la géométrie de l'écoulement*

La description géométrique de l'extrudeuse bivi corotative utilisée dans le modèle de Choulak utilise les résultats des travaux de Booy (1978), résultats également utilisés dans les approches de modélisation simplifiées monodimensionnelles fondées sur les lois de la mécanique des fluides (Tayeb et al. (1988)). En considérant qu'il n'existe aucun jeu entre les vis ni entre les vis et le fourreau et que le contact entre les vis est permanent pendant leur rotation, Booy (1978) a montré qu'un élément de vis peut être entièrement décrit à l'aide des trois paramètres géométriques suivants :

- le rayon extérieur des vis, R_e (m) ;
- l'entraxe, E (m) ;
- le nombre de filets par tour, n_f (-), généralement compris entre un et trois.

La zone d'interpénétration des vis est caractérisée par l'angle ψ (rad) (Figure 28) :

$$\psi = \text{Arcos}\left(\frac{E}{2R_e}\right) \quad (31)$$

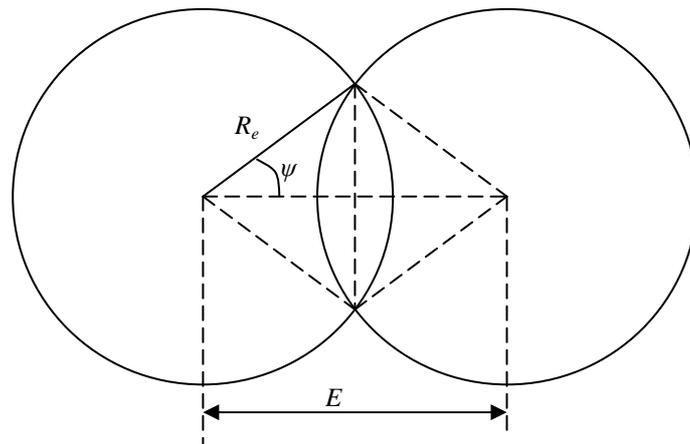


Figure 28. Calcul de l'angle ψ caractérisant la zone d'interpénétration des vis

La section transversale du fourreau S_f (m²) est alors donnée par :

$$S_f = 2(\pi - \psi)R_e^2 + ER_e \sin \psi \quad (32)$$

L'angle α_f (rad) définit l'épaisseur du filet dans un plan perpendiculaire à l'axe des vis :

$$\alpha_f = \frac{\pi}{n_f} - 2\psi \quad (33)$$

où n_f est le nombre de filets de vis.

La section transversale d'une vis S_v (m²) est donnée par :

$$S_v = n_f (\psi E^2 - ER_e \sin \psi) + \frac{n_f \alpha_f}{2} [R_e^2 + (E - R_e)^2] \quad (34)$$

On en déduit la section libre occupée par le matériau, S_l (m²) :

$$S_l = S_f - 2S_v \quad (35)$$

ainsi que le volume libre pour la matière autour d'un élément de vis, V_l :

$$V_l = LS_l \quad (36)$$

où L (m) est la longueur de l'élément de vis considéré.

L'une des difficultés majeures rencontrées dans la modélisation des écoulements en extrudeuse bavis réside dans le caractère instationnaire de la géométrie. Il n'existe pas de repère simple dans lequel l'écoulement puisse être considéré comme indépendant du temps. C'est pourquoi l'on néglige souvent le mouvement relatif d'une vis par rapport à l'autre en supposant que c'est le fourreau qui tourne autour des vis immobiles. Une seconde hypothèse simplificatrice consiste à « dérouler » les chenaux de vis pour se ramener à une configuration plane (Figure 29).

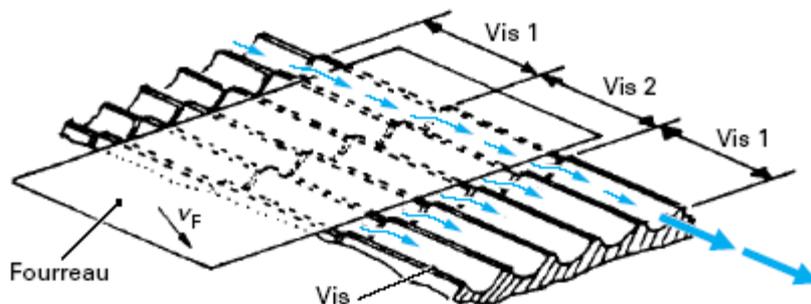


Figure 29. Configuration « déroulée » de l'écoulement dans les chenaux de vis (Wang et White (1989))

Booy (1978) a montré qu'un élément de vis peut être représenté par un ensemble de m chenaux parallèles et indépendants, avec :

$$m = 2n_f - 1 + \frac{\alpha_f n_f}{\pi} \quad (37)$$

Pour un élément de vis de longueur L , la longueur d'un chenal de vis « déroulé » correspondante, notée L_z , est :

$$L_z = \frac{L}{\sin \phi} \quad (38)$$

où ϕ (rad) est l'angle que fait le filet avec un plan perpendiculaire à l'axe des vis, défini par :

$$\phi = \arctan \frac{B}{2\pi R_e} \quad (39)$$

où B (m) est le pas de vis.

Le fourreau se déplace avec une vitesse V_z (m.s^{-1}) selon l'axe z de l'écoulement dans un chenal de vis :

$$V_z = \pi N D_e \cos \phi \quad (40)$$

où N (tr.s^{-1}) est la vitesse de rotation des vis et D_e (m) le diamètre extérieur des vis.

I.3.3.3.c. Modélisation des flux de matière entre les réacteurs

L'écoulement de la matière fondue dans un chenal de vis est supposé unidirectionnel suivant l'axe z du chenal. Il est modélisé par un écoulement plan de Poiseuille pour lequel le plan supérieur (c'est-à-dire le fourreau) est en mouvement de translation à la vitesse V_z pour les éléments à pas directs et $-V_z$ pour les éléments à pas inverse (Figure 30). Cet écoulement correspond à la superposition d'un écoulement dit de cisaillement (créé par le mouvement relatif vis/fourreau) et d'un écoulement dit de contre-pression (créé par le gradient de pression le long du chenal de vis).

Dans les calculs, les chenaux de vis sont supposés avoir une section rectangulaire de largeur W (m) et de profondeur H (m).

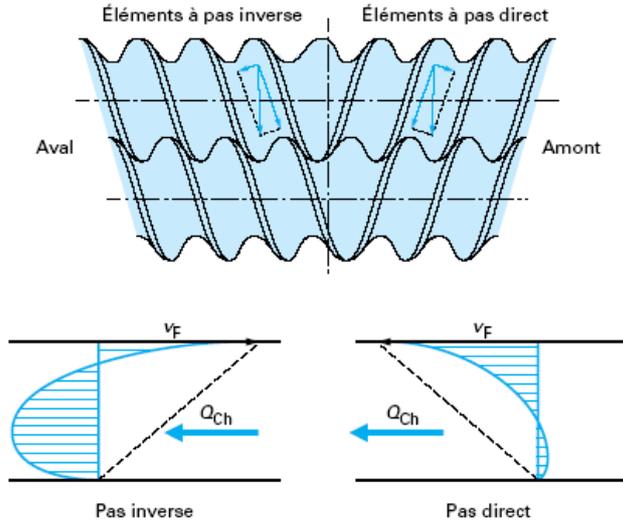


Figure 30. Mécanisme d'écoulement dans les pas direct et inverse (Vergnes et Chapet (2001))

Cas d'un élément de vis à pas direct

Dans un élément de vis à pas direct, le mouvement relatif vis/fourreau fait progresser le matériau vers l'aval (c'est-à-dire vers la filière).

Considérons un chenal de vis entièrement rempli de matière. D'après les lois de la mécanique des fluides, le débit volumique de matière en écoulement dans ce chenal, noté Q_{ch} ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$), peut s'exprimer ainsi :

$$Q_{ch} = WH \frac{V_z}{2} - \frac{WH^3}{12\eta} \frac{\Delta P}{L_z} \quad (41)$$

où η (Pa.s) est la viscosité du matériau traité, ΔP (Pa) est la variation de pression au sein de l'élément de vis⁵ et L_z (m) est la longueur de chenal de vis déroulé pour l'élément de vis considéré.

L'écoulement de matière dans le chenal de vis est donc la superposition d'un débit de cisaillement $\left(WH \frac{V_z}{2} \right)$ et d'un débit de contre-pression $\left(-\frac{WH^3}{12\eta} \frac{\Delta P}{L_z} \right)$. Le débit de cisaillement est positif, c'est-à-dire orienté vers l'aval. Le débit de contre-pression est de signe opposé à la variation de pression ΔP . Si ΔP est positif, ce qui signifie que la pression augmente au cours de l'écoulement, alors le débit de contre-pression est négatif (donc dirigé vers l'amont). Si en

⁵ La variation de pression ΔP est positive si la pression augmente au cours de l'écoulement dans le chenal de vis, et négative si la pression diminue au cours de l'écoulement dans le chenal.

revanche ΔP est négatif, ce qui signifie que la pression diminue au cours de l'écoulement, alors le débit de contre-pression est positif (donc dirigé vers l'aval).

En substituant l'expression de L_z donnée par (38) et l'expression de V_z donnée par (40) l'équation (41) devient :

$$Q_{ch} = WH \frac{\pi N D_e \cos \phi}{2} - \frac{WH^3 \sin \phi}{12\eta} \frac{\Delta P}{L} \quad (42)$$

où L (m) est la longueur de l'élément de vis.

Le débit Q_{ch} dont l'expression est donnée par (42) correspond au débit volumique de matière dans un chenal de vis entièrement rempli. Or, comme nous l'avons déjà mentionné, un élément de vis comporte en réalité m chenaux de vis parallèles et indépendants, l'expression de m étant donnée par (37). Le débit volumique de matière en écoulement dans un élément de vis entièrement rempli, noté Q_{elt} ($m^3 \cdot s^{-1}$), est donc égal à :

$$Q_{elt} = m Q_{ch} \quad (43)$$

En remplaçant Q_{ch} par son expression donnée par (42), l'expression de Q_{elt} devient :

$$Q_{elt} = mWH \frac{\pi N D_e \cos \phi}{2} - \frac{mWH^3 \sin \phi}{12\eta} \frac{\Delta P}{L} \quad (44)$$

Le débit volumique dans l'élément de vis peut être décomposé en un débit de cisaillement F_d et un débit de contre-pression F_r :

$$Q_{elt} = F_d + F_r \quad (45)$$

avec

$$F_d = mWH \frac{\pi N D_e \cos \phi}{2} \quad (46)$$

et

$$F_r = - \frac{mWH^3 \sin \phi}{12\eta} \frac{\Delta P}{L} \quad (47)$$

Or le volume libre V_l de l'élément de vis peut être calculé ainsi :

$$V_l = mWHL_z \quad (48)$$

En combinant (46) et (48) et en remplaçant L_z par son expression donnée par (38) nous obtenons :

$$F_d = \frac{V_l}{L} \pi N R_e \cos \phi \sin \phi \quad (49)$$

Le débit de cisaillement F_d peut donc être mis sous la forme :

$$F_d = K_d N V_l \quad (50)$$

où K_d est un paramètre géométrique défini par :

$$K_d = \frac{\pi R_e \cos \phi \sin \phi}{L} \quad (51)$$

Dans le cas d'un élément de vis partiellement rempli, un facteur y correspondant au taux de remplissage de l'élément de vis doit être pris en compte. L'expression du débit de cisaillement devient alors :

$$F_d = K_d N y V_l \quad (52)$$

où y est le taux de remplissage.

L'expression du débit de contre-pression donnée par (47) peut être mise sous la forme :

$$F_r = -\frac{K_r}{\eta} \Delta P \quad (53)$$

avec

$$K_r = \frac{m W H^3 \sin \phi}{12 L} \quad (54)$$

L'une des hypothèses sur lesquelles repose le modèle proposé par Choulak (2004) est que les débits de contre-pression n'existent que dans des éléments de vis entièrement remplis. Par conséquent nous n'avons pas besoin d'introduire le taux de remplissage y dans l'expression des débits de contre-pression. Si le taux de remplissage de l'élément considéré est inférieur à 1, alors aucun débit de contre-pression n'y est généré.

Cas d'un élément de vis à pas inverse

Dans un élément de vis à pas inverse, le mouvement relatif vis/fourreau tend à ramener le matériau traité vers l'amont de la machine. Par conséquent, le gradient de pression doit être négatif pour que la matière puisse s'écouler vers la filière. L'écoulement de la matière traitée

dans un élément de vis à pas inverse n'est possible que si l'élément considéré est entièrement rempli. L'expression du débit volumique dans un chenal de vis s'exprime ainsi :

$$Q_{ch} = -WH \frac{V_z}{2} - \frac{WH^3}{12\eta} \frac{\Delta P}{L_z} \quad (55)$$

Le premier terme $\left(-WH \frac{V_z}{2}\right)$ correspond au débit de cisaillement et le second terme

$\left(-\frac{WH^3}{12\eta} \frac{\Delta P}{L_z}\right)$ au débit de contre-pression. Le débit de cisaillement est ici négatif puisque le

mouvement relatif vis/fourreau s'oppose à l'écoulement vers l'aval. Le débit de contre-pression est de signe opposé à la variation de pression dans l'élément.

En substituant l'expression de V_z donnée par (40) et l'expression de L_z donnée par (38) nous obtenons :

$$Q_{ch} = -WH \frac{\pi N D_e \cos \phi}{2} - \frac{WH^3 \sin \phi}{12\eta} \frac{\Delta P}{L} \quad (56)$$

où L (m) est la longueur de l'élément de vis.

Etant donné qu'un élément de vis peut être représenté par m chenaux de vis parallèles et indépendants, le débit volumique de matière en écoulement dans un élément de vis est donné par :

$$Q_{elt} = -mWH \frac{\pi N D_e \cos \phi}{2} - \frac{mWH^3 \sin \phi}{12\eta} \frac{\Delta P}{L} \quad (57)$$

En conservant les expressions de F_d et F_r données par (52) et (53) respectivement, nous obtenons la décomposition suivante pour le débit volumique dans un élément de vis à pas inverse :

$$Q_{elt} = -F_d + F_r \quad (58)$$

Cas d'une jonction vis à pas direct/vis à pas inverse

Au niveau de la jonction entre une vis à pas direct et une vis à pas inverse, il est nécessaire de prendre en compte un débit de Poiseuille entre la vis inverse et la vis directe juste en amont de la vis inverse. Ce débit de Poiseuille, noté F_p ($m^3 \cdot s^{-1}$), peut être mis sous la forme :

$$F_p = -\frac{K_p}{\eta} \Delta P \quad (59)$$

avec

$$K_p = \frac{(W - e)H^3}{24\psi R_e} \quad (60)$$

où e (m) est l'épaisseur du filet de vis.

Ecoulement dans la filière

Les filières peuvent avoir des formes variées mais dans un but de simplification, nous considérons ici une filière à jonc constituée d'un tube de rayon R_f et de longueur L_f . L'écoulement dans la filière peut être approché par un écoulement de Poiseuille et le débit de matière en écoulement dans la filière est donné par l'équation :

$$F_f = -\frac{\pi R_f^4}{8\eta L_f} \Delta P \quad (61)$$

où F_f (m³) est le débit d'écoulement dans la filière, R_f (m) est le rayon de la filière, L_f est la longueur de la filière et ΔP (Pa) est la variation de pression dans la filière, négative puisque la filière donne lieu à une perte de charge.

L'expression du débit dans la filière peut être mise sous la forme :

$$F_f = -\frac{K_f}{\eta} \Delta P \quad (62)$$

avec

$$K_f = \frac{\pi R_f^4}{8L_f} \quad (63)$$

I.3.3.3.d. Méthode de calcul dynamique des taux de remplissage et pressions

La variable d'état du modèle dynamique d'écoulement est le taux de remplissage y , rapport du volume occupé par la matière sur le volume libre. Afin d'illustrer la méthode, considérons le profil de vis de la Figure 31. Le profil de vis est discrétisé en n éléments. A chaque élément de vis est associé un RCPA.

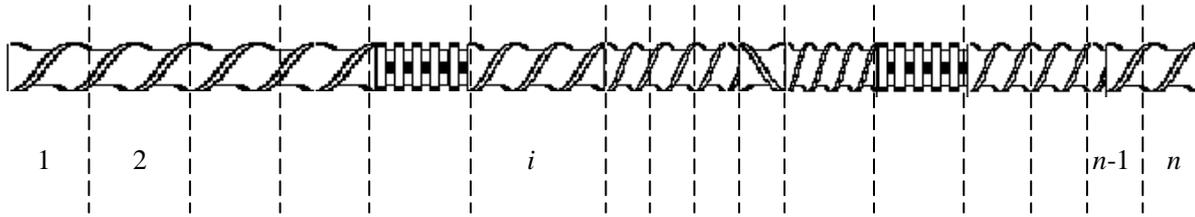


Figure 31. Discretisation du profil de vis en n éléments

Un bilan matière sur chacun des RCPA permet alors d'obtenir le système d'équations différentielles suivant :

$$\begin{cases} V_1 \frac{dy_1}{dt} = F_0 - F_{1,d} - F_{1,r} + F_{2,r} \\ \dots \\ V_i \frac{dy_i}{dt} = F_{i-1,d} - F_{i,d} - F_{i,r} + F_{i+1,r} \\ \dots \\ V_n \frac{dy_n}{dt} = F_{n-1,d} - F_{n,r} - F_f \end{cases} \quad (64)$$

où y_i est le taux de remplissage du réacteur i et F_0 est le débit volumique d'alimentation de l'extrudeuse.

Au départ, l'extrudeuse est vide et la pression est égale à la pression atmosphérique P_0 en tout point de l'extrudeuse. Les coefficients du système d'équations différentielles font intervenir des valeurs de pressions qui varient au fur et à mesure que l'extrudeuse se remplit. Il faut donc mettre à jour les valeurs des pressions au fur et à mesure que l'on calcule les taux de remplissage.

Le calcul des pressions repose sur les règles suivantes :

- Si le taux de remplissage d'un réacteur est strictement inférieur à un, la pression du réacteur est égale à la pression atmosphérique et le débit de reflux est nul.
- Si le taux de remplissage d'un réacteur est égal à un, la pression du réacteur est supérieure à la pression atmosphérique et un débit de reflux existe. L'équation de continuité des débits au niveau du réacteur i (débits entrants = débits sortants) s'écrit :

$$F_{i-1} + F_{i+1} = F_{i,d} + F_{i,r} \quad (65)$$

où F_{i-1} est le débit net provenant du réacteur $i-1$, et F_{i+1} est le débit net provenant du réacteur $i+1$.

Le nombre de réacteurs adéquat pour la représentation du procédé doit être déterminé expérimentalement à partir de l'étude de la DTS en régime permanent. La courbe de DTS en sortie d'une extrudeuse baxis corotative peut être décomposée en deux parties (Figure 32) : la forme et le temps de retard. La forme de la courbe de DTS est représentative des zones remplies de l'extrudeuse, tandis que temps de retard peut être attribué au transport dans les zones partiellement remplies. La détermination expérimentale de la DTS est une étape incontournable pour caler le modèle.

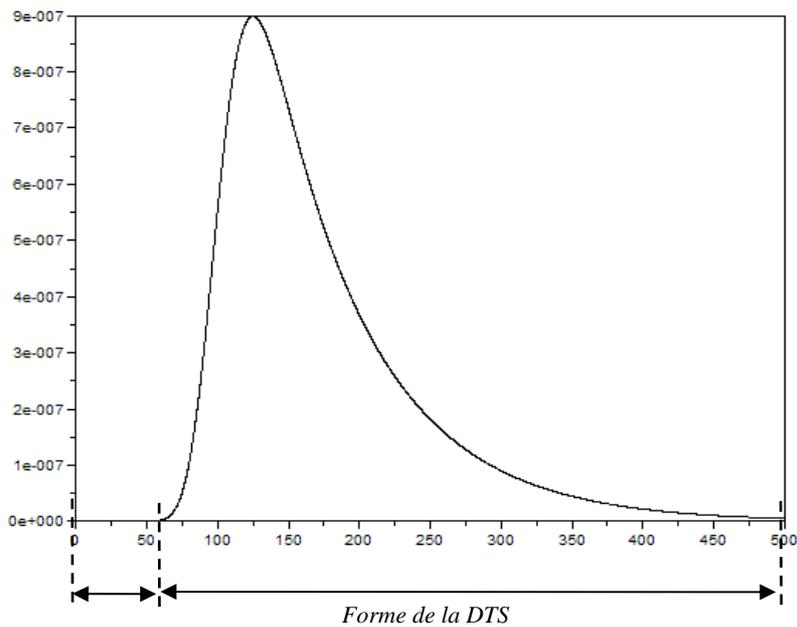


Figure 32. Allure générale de la DTS en extrudeuse baxis corotative (Choulak (2004))

I.3.3.3.e. Modélisation des transferts thermiques

La modélisation des transformations physico-chimiques subies par le matériau traité nécessite d'identifier et de quantifier les phénomènes de transfert de chaleur se produisant à l'intérieur du matériau et entre le matériau et le fourreau, grâce à un bilan thermique local. L'évolution de la température du matériau contenu dans un réacteur est gouvernée par quatre types de transferts thermiques : la génération de chaleur par dissipation visqueuse, le transfert de chaleur entre la matière et le fourreau (conduction), le transfert de chaleur avec les flux de matière entrant dans le réacteur (convection) et la chaleur consommée ou produite par la (ou les) réaction(s) visée(s).

Dissipations visqueuses

Compte tenu des fortes valeurs de viscosité des substrats utilisés en extrusion, l'auto-échauffement de la matière par dissipation visqueuse contribue fortement aux modifications de température de la matière en cours de transformation (Mottaz et Bruyas (2001)).

Pour des éléments de vis classiques, les dissipations visqueuses générées dans l'espace entre les vis peuvent être estimées en distinguant quatre termes sources (Martelli (1982)) :

- Z_1 dans le chenal ;
- Z_2 entre le sommet du filet des vis et la surface interne du fourreau ;
- Z_3 entre le sommet du filet d'une vis et le fond du chenal de l'autre ;
- Z_4 entre les flancs de filet des deux vis.

Ces termes sont calculés par la relation suivante :

$$Z_j = \eta \dot{\gamma}_j^2 v_j \quad (66)$$

où j est un entier compris entre 1 et 4 désignant la zone considérée pour le calcul des dissipations visqueuses, Z_j (W) est la puissance générée par dissipation visqueuse dans la zone j , η (Pa.s) est la viscosité de la matière, $\dot{\gamma}_j$ (s^{-1}) est la vitesse de cisaillement dans la zone j , et v_j (m^3) est le volume cisailé dans la zone j .

Les expressions de la vitesse de cisaillement et du volume cisailé pour chacune des quatre zones considérées sont résumées dans le Tableau 2. Le calcul du volume cisailé correspond à un élément de vis de longueur égale à un pas.

La dissipation visqueuse totale Z pour un élément de vis de longueur égale à un pas est :

$$Z = \eta \sum_{j=1}^4 \dot{\gamma}_j^2 v_j \quad (67)$$

La puissance générée par dissipation visqueuse au niveau d'un réacteur i , notée q_i^{cis} (W), correspond à une longueur de vis L_i . Elle est pondérée par le taux de remplissage y_i et calculée ainsi :

$$q_i^{cis} = y_i \eta \left(\sum_{j=1}^4 \dot{\gamma}_j^2 v_j \right) \frac{L_i}{B_i} \quad (68)$$

où B_i (m) est le pas de vis de l'élément représenté par le réacteur i .

Tableau 2. Calcul des dissipations visqueuses dans une extrudeuse bavis corotative (Martelli (1982))

Région	Vitesse de cisaillement	Volume cisailé
Z ₁	$\frac{\pi D_{eq} N}{H}$	$n_f \frac{\pi^2}{2} D_{eq} D_e H \tan \phi$
Z ₂	$\frac{\pi D_e N}{\delta}$	$n_f e C_{eq} \delta$
Z ₃	$\frac{2\pi EN}{\varepsilon}$	$2n_f e E \varepsilon$
Z ₄	$\frac{\pi EN}{\sigma}$	$\frac{n_f}{2} \sqrt{(D_e^2 - E^2) H \sigma}$

Liste des paramètres géométriques non utilisés jusqu'à présent :

δ (m) = distance entre le sommet d'un filet et la surface interne du fourreau

ε (m) = distance entre le sommet d'un filet d'une vis et le fond du chenal de l'autre vis

σ (m) = distance entre les flancs de filet des deux vis

D_{eq} (m) = diamètre équivalent du circuit bavis donné par la formule suivante (Yacu (1985)) :

$$D_{eq} = \frac{2}{\pi} (\pi D_e - \sqrt{2 D_e H})$$

C_{eq} (m) = circonférence équivalente du circuit bavis tel que (Yacu, 1985) :

$$C_{eq} = \pi D_{eq}$$

Pour des éléments de type malaxeurs entièrement remplis, une méthode similaire peut être utilisée (chenal et jeux géométriques). Ainsi, Chang et Halek (1991) ont proposé la relation suivante pour calculer la dissipation visqueuse au niveau d'un bloc malaxeur composé de cinq disques décalés à 45° :

$$dq_{cis} = \left(\frac{\pi^2 D_{eq}^2 S_l l_k}{H^2} + \frac{2\pi^2 D_e^2 C_{eq} (l_k - 4l_0)}{\delta} + \frac{16\pi^2 E^2 \bar{w} (l_k - 4l_0)}{\varepsilon} \right) \eta N^2 \quad (69)$$

où l_k (m) est la longueur totale d'un bloc malaxeur, \bar{w} (m) la longueur du méplat d'un disque malaxeur et l_0 (m) la longueur du raccordement entre deux disques successifs d'un bloc malaxeur.

Echanges de chaleur matière/fourreau et vis/matière

Le coefficient d'échange de chaleur entre la matière et le fourreau, noté U_f , est un paramètre important du modèle thermique. Celui-ci varie (entre 30 et 2000 W.m⁻².K⁻¹) suivant la nature de la matière utilisée, son état (solide ou liquide), ou encore la qualité de la surface de contact.

Il peut être déterminé expérimentalement. Ainsi, Yacu (1985) a estimé le coefficient d'échange de chaleur matière-fourreau lors de l'extrusion de farine de blé : il a obtenu une valeur de $30 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ dans la zone de transport solide et $500 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ dans la zone de transport liquide. Todd (1988) a établi une corrélation permettant d'estimer le coefficient de transfert thermique matière-fourreau lors d'une extrusion biva corotative :

$$U_f = 0.69 \frac{\lambda}{R_e} \left[\frac{R_e^2 N \rho}{\eta} \right]^{0.28} \left[\frac{C_p \eta}{\lambda} \right]^{0.33} \left[\frac{\eta}{\eta_p} \right]^{0.14} \quad (70)$$

où λ ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) est la conductivité thermique de la matière, C_p ($\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$) la chaleur spécifique de la matière et η_p (Pa.s) la viscosité estimée à la paroi interne du fourreau.

Cette corrélation fait intervenir le nombre de Reynolds :

$$\text{Re} = \frac{R_e^2 N \rho}{\eta} \quad (71)$$

ainsi que le nombre de Prandtl :

$$\text{Pr} = \frac{C_p \eta}{\lambda} \quad (72)$$

En première approximation, on peut considérer que la viscosité à la paroi est la même que dans le chenal de vis.

Quant au coefficient de transfert de chaleur entre la matière et les vis, il est généralement choisi égal à zéro (les vis ne sont généralement pas régulées thermiquement et on n'a pas accès à leur température). Choulak (2004) a montré par la simulation que le comportement du modèle dynamique n'est pas affecté si l'on supprime la contribution des vis dans le calcul de l'évolution thermique du matériau. En régime permanent, on peut supposer que la vis est à la même température que le matériau traité.

Convection

L'énergie de convection correspond aux transferts de chaleur sous l'effet de l'écoulement de la matière. Elle fait intervenir la capacité calorifique du matériau traité C_p ($\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$), calculée comme étant la moyenne pondérée des capacités calorifiques de ses constituants.

Chaleur de réaction

La contribution des réactions chimiques dans l'évolution thermique du matériau en cours d'extrusion doit être estimée par des mesures expérimentales, car nous n'avons pas d'information disponible pour les réactions étudiées ici.

Le bilan d'énergie au sein d'un réacteur i se traduit par l'équation différentielle suivante, dans laquelle la variable d'état est la température de la matière traitée.

$$y_i M_i C_p \frac{dT_i^m}{dt} = F_{i-1} C_p (T_{i-1}^m - T_i^m) + F_{i+1} C_p (T_{i+1}^m - T_i^m) + U_f y_i S_{fm} (T_i^f - T_i^m) + y_i q_i^{cis} + y_i V_i r(-\Delta H_r) \quad (73)$$

où M_i (kg) est la masse de matière présente dans le réacteur i , T_i^m (K) est la température de la matière, T_i^f (K) la température du fourreau, q_i^{cis} (W) la puissance générée par dissipation visqueuse, $r(-\Delta H_r)$ le flux de chaleur dû à la réaction et S_{fm} (m²) la surface d'échange fourreau/matière.

Les deux premiers termes représentent l'énergie de convection due aux écoulements de la matière, le troisième terme les échanges de chaleur fourreau/matière, le troisième la puissance générée par dissipation visqueuse et le dernier terme correspond au flux de chaleur dû à la réaction.

1.3.3.3.f. Limites du modèle de Choulak

Le modèle de Choulak (2004) décrit un écoulement de matière fondue. Or dans un procédé d'extrusion baxis corotative, les matières premières (ou du moins une partie) sont introduites sous forme de poudre. La première partie du transport de matière s'apparente généralement à un convoyage de matière solide. Ce n'est qu'au niveau du premier élément restrictif du profil de vis qu'a lieu la plastification du matériau.

Les DTS simulées obtenues par Choulak (2004) présentent un décalage significatif vers les temps courts comparativement aux DTS expérimentales (Figure 33, Figure 34). Le temps de séjour est sous-estimé par le modèle. Ceci provient notamment des simplifications adoptées pour la modélisation de l'écoulement au niveau des blocs malaxeurs.

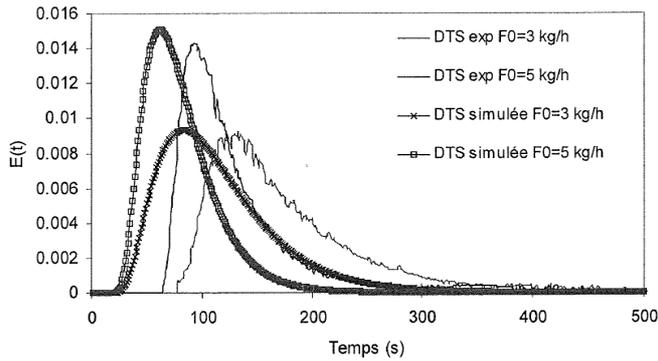


Figure 33. Comparaison entre les DTS simulées et expérimentales pour différents débits (Choulak (2004))

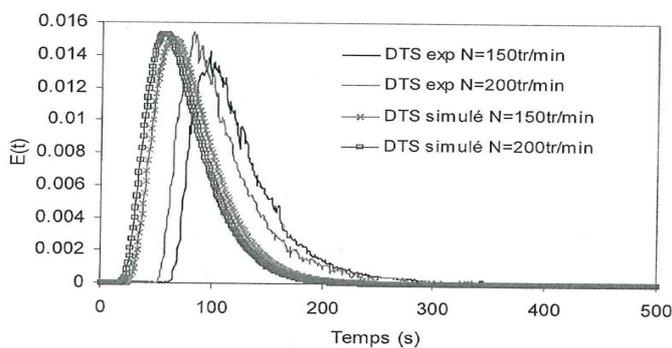


Figure 34. Comparaison entre les DTS simulées et expérimentales pour différentes vitesse de rotation (Choulak (2004))

En effet, dans le modèle de Choulak (2004), les blocs malaxeurs sont assimilés à des éléments de vis à pas direct, pour lesquels on calcule un pas de vis équivalent B_{eq} (m) à partir de l'épaisseur e_m (m) des éléments malaxeurs et de leur angle de décalage α_d (rad) :

$$B_{eq} = \frac{2\pi e_m}{\alpha_d} \quad (74)$$

En réalité, les schémas d'écoulement dans les blocs malaxeurs sont bien différents de ceux que l'on trouve dans les éléments de vis classiques. Etant donné l'importance des blocs malaxeurs dans l'efficacité du mélange et de l'homogénéisation lors d'un procédé d'extrusion bivis corotative, il apparaît important de s'y attarder.

Des expériences de visualisation des écoulements à travers un fourreau transparent et des mesures de DTS partielles locales ont permis de montrer que les schémas d'écoulement et les temps de séjour au niveau des blocs malaxeurs sont très différents suivant l'angle de décalage entre les disques (Carneiro et al. (1999)). Les blocs malaxeurs ne présentent pas de filet. Les disques successifs définissent dans l'espace une hélice discontinue (Figure 35).



Figure 35. Bloc d'éléments malaxeurs décalés à $+25,7^\circ$ (photo prise au CVG)

L'analyse visuelle des écoulements révèle qu'un bloc d'éléments malaxeurs peut être le siège à la fois d'un écoulement positif vers l'aval et d'un écoulement négatif vers l'amont. Le transport positif vers l'aval est prépondérant lorsque l'angle de décalage est positif (Figure 36). Lorsque les malaxeurs présentent un décalage de 90° il n'y a pas de transport positif et le bloc malaxeur est rempli de matière. Lorsque l'angle de décalage est négatif (-60° ou -30°) le transport a lieu majoritairement vers l'amont. On constate que la substitution d'éléments décalés à $+30^\circ$ par des éléments décalés à $+60^\circ$ conduit à une augmentation significative du temps requis pour traverser le bloc malaxeur (Carneiro et al. (1999)).

Lorsque l'angle de décalage est de 60° ou 90° , on observe une subdivision de l'écoulement (Figure 37, Figure 38), à l'origine de l'augmentation de temps de séjour constatée. Dans ce cas, il semble peu pertinent de modéliser l'écoulement comme dans une vis à pas direct. Il convient donc d'adapter la méthode de modélisation de l'écoulement dans les blocs malaxeurs.

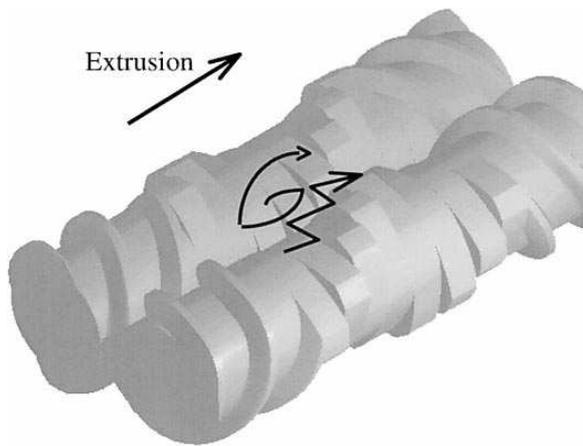


Figure 36. Schéma d'écoulement observé dans un bloc d'éléments malaxeurs décalés à 30° suivis d'un élément à pas inverse (Carneiro et al. (1999))

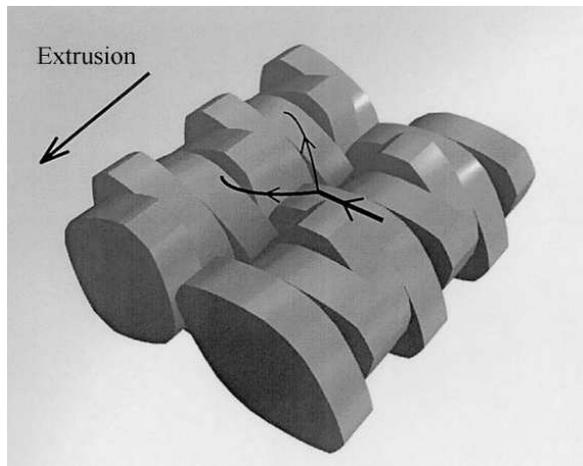


Figure 37. Schéma d'écoulement observé dans un bloc d'éléments malaxeurs décalés à $+60^\circ$ (Carneiro et al. (1999))

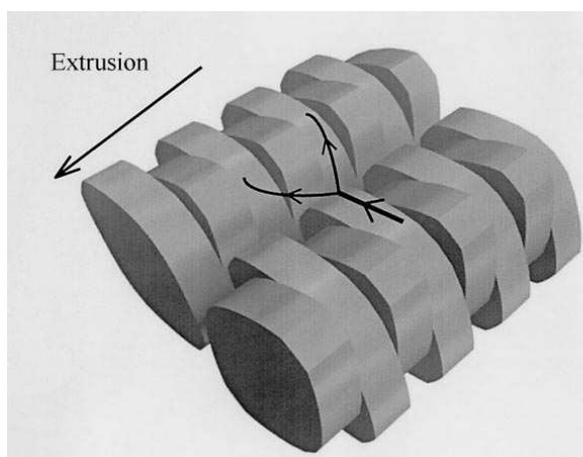


Figure 38. Schéma d'écoulement observé dans un bloc d'éléments malaxeurs décalés à 90° (Carneiro et al. (1999))

Les éléments malaxeurs dans les extrudeuses baxis corotatives ont donné lieu à de nombreux travaux de modélisation. Elsey (2002) a comparé trois modèles d'écoulement de complexité croissante dédiés à ce type d'éléments :

- un modèle 1D proposé par Werner et Eise (1979) réutilisé par Vergnes et al. (1998) dans leur modèle global d'extrusion baxis corotative en régime permanent ;
- un modèle 2D utilisant la méthode FAN (« Flow Analysis Network »), introduite par Tadmor et al. (1974) ;
- un modèle 3D en volumes finis, supposé être le plus représentatif des écoulements réels dans les blocs malaxeurs au cours d'un procédé d'extrusion baxis corotative.

La Figure 39 présente les débits nets prédits en fonction de l'angle de décalage, en utilisant ces trois modèles. On constate que le modèle 1D prédit des débits nets vers l'aval très supérieurs à ceux obtenus avec les modèles 2D et 3D. Les prédictions du modèle 2D, en revanche, s'accordent bien à celles du modèle 3D.

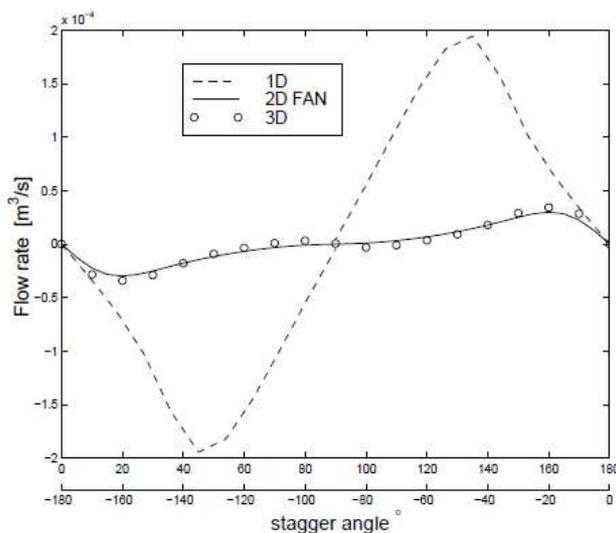


Figure 39. Comparaison des débits prédits par les modèles d'écoulement dans les blocs malaxeurs en fonction de l'angle de décalage (Elsey (2002))

Lorsque l'on cherche à modéliser le procédé d'extrusion dans sa globalité, il est important de ne pas se restreindre au calcul du débit net, mais au contraire de chercher à déterminer les composantes positive (vers l'aval) et négative (vers l'amont) de l'écoulement, qui permettent d'appréhender l'intensité du mélange et la DTS. La Figure 40 présente les composantes amont et aval des débits obtenus avec les modèles 2D et 3D. Si l'on compare les composantes positives et négatives des débits prédits par les modèles 2D et 3D, on constate que l'accord est

assez satisfaisant pour des angles de décalage inférieurs à 50° . Au-delà, le modèle 2D surestime les deux composantes.

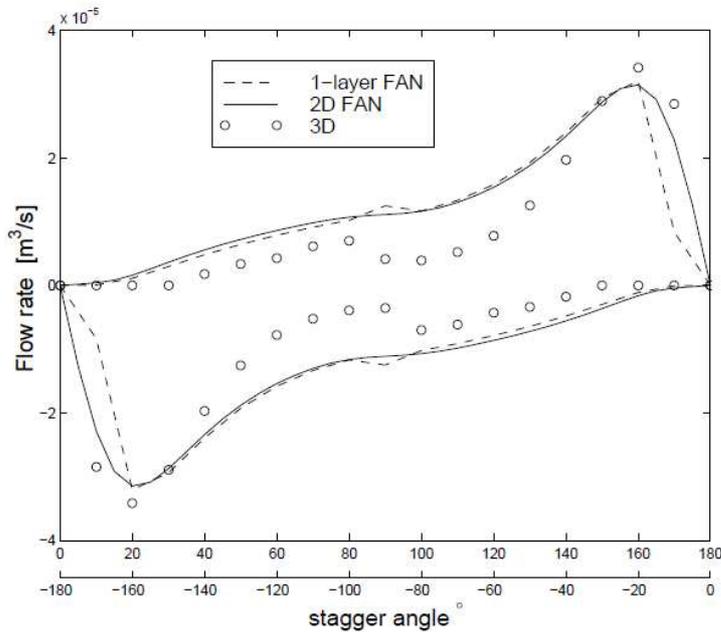


Figure 40. Composantes aval (courbe supérieure) et amont (courbe inférieure) des débits prédits par les modèles d'écoulement dans les blocs malaxeurs en fonction de l'angle de décalage (Elsley (2002))

Les résultats du modèle 3D s'accordent bien avec les observations expérimentales de Carneiro et al. (1999) décrites précédemment. Nous pouvons conclure de ces divers travaux que :

- Pour des angles de décalage inférieurs ou égaux à 30° , l'écoulement peut raisonnablement être approché par des éléments de vis à pas direct.
- Pour des angles de décalage compris entre 30° et 60° , bien que le transport se fasse majoritairement vers l'aval, il existe un transport négatif vers l'amont non négligeable qui conduit à une augmentation importante du mélange et du temps de séjour. Pour des angles de décalage compris entre 60° et 90° , une nette subdivision du flux amont/aval peut être observée.

Nous prendrons en compte ces résultats dans la construction de notre modèle d'extrusion réactive.

1.4. Conclusion

Etant donné la complexité du procédé d'extrusion réactive (nombreuses interactions entre les paramètres opératoires, comportement rhéologique complexe des matériaux traités) et les obstacles techniques à la mesure des propriétés physico-chimiques du matériau en cours de transformation, la modélisation et la simulation constituent à la fois une aide indispensable à la compréhension des phénomènes et un véritable défi.

Parmi les stratégies de modélisation proposées pour relever ce défi, les modèles les plus prédictifs sont ceux reposant sur les lois de la mécanique des fluides. Dans ce domaine, seules les approches monodimensionnelles permettent d'obtenir des résultats de simulation rapides pour le procédé dans son ensemble (de la trémie d'alimentation à la filière). Cependant, les réactions mises en jeu lors de procédés d'extrusion réactive s'accompagnent en général de variations importantes de la viscosité, si bien que le calcul de l'avancement de la réaction doit être couplé au calcul de l'évolution de la viscosité. Or les approches fondées sur les lois de la mécanique des fluides nécessitent de connaître les lois de viscosité en fonction non seulement de la pression, de la température, de la vitesse de cisaillement, mais également du taux de conversion. La connaissance de telles lois peut représenter un obstacle majeur lorsque l'on s'intéresse à de nouvelles applications encore peu étudiées. De plus, la validité d'une transposition de lois cinétiques obtenues au laboratoire en conditions isothermes à des conditions d'extrusion n'est pas évidente. Par ailleurs, les modèles monodimensionnels issus de la mécanique des fluides ne permettent pas à l'heure actuelle de prendre en compte la possible hétérogénéité des matériaux traités.

Les approches de type « génie des procédés » visent à simplifier la représentation de l'écoulement à l'aide d'associations de réacteurs idéaux. Les modèles qui en découlent, fondés sur l'étude de la DTS, permettent une simplification considérable des calculs liés à l'avancement des réactions. Cependant, pour conserver un caractère prédictif, ces modèles doivent intégrer des lois physiques prenant en compte les paramètres opératoires et la géométrie du système, devenant alors des modèles « mixtes ».

Comme nous l'avons déjà évoqué, le choix d'un modèle est guidé par les objectifs de la démarche de modélisation. Dans le cadre de cette thèse, nous cherchons à proposer un modèle d'extrusion réactive de biopolymère permettant de satisfaire les conditions suivantes :

- Caractère prédictif : nous cherchons à proposer un modèle qui puisse être utilisé par la suite en optimisation et extrapolation lors d'un changement de taille d'équipement.

- Rapidité des calculs : le modèle doit pouvoir fournir des résultats de simulation rapides (en moins d'une heure).
- Structure flexible : le modèle proposé doit présenter une structure suffisamment flexible pour pouvoir être intégré et fonctionner dans le simulateur USIM PAC, pour pouvoir traiter différents modes de représentation de la matière et divers types de réactions pour différentes configurations de vis.
- Simplicité et rapidité d'ajustement des paramètres du modèle : le modèle d'extrusion réactive doit pouvoir permettre d'atteindre le meilleur compromis possible entre la précision des résultats fournis et la simplicité d'ajustement des paramètres d'entrée. Nous devons donc nous attacher à limiter d'une part le nombre de paramètres ajustables, et d'autre part le nombre d'essais et de mesures expérimentales nécessaires pour l'ajustement de ces paramètres.

Compte tenu de ces critères, l'approche de modélisation la plus pertinente pour l'objectif que nous poursuivons semble être celle adoptée par Choulak (2004). Dans ce type d'approche, la prise en compte de lois physiques et de paramètres géométriques confère au modèle un caractère prédictif. Les calculs de l'avancement de la réaction et de la distribution des temps de séjour sont simplifiés grâce à l'utilisation de réacteurs idéaux. Nous aurions également pu pencher pour une approche fondée sur l'utilisation d'un outil de type mécanique des fluides monodimensionnel tel que le logiciel Ludovic, qui permet de fournir des résultats de calcul relativement rapides, mais nous n'aurions pas disposé de la même flexibilité pour l'insertion dans un simulateur de procédés global, que ce soit en termes d'intégration avec d'autres modèles d'opération unitaire ou bien en termes du mode de représentation des flux de matière.

I.5. Nomenclature

Lettres romaines

A_f	Paramètre fonction de la géométrie du système vis/fourreau
B_f	Paramètre fonction de la géométrie du système vis/fourreau
B	Pas de vis (m)
B_{eq}	Pas de vis équivalent (m)
c	Concentration (g.ml^{-1})
$c(t)$	Concentration en traceur dans le flux de sortie
C_{eq}	Circonférence équivalente du circuit bivis (m)
C_p	Capacité calorifique ($\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$)
D_e	Diamètre extérieur des vis (m)
D_{eq}	Diamètre équivalent du circuit bivis (m)
DS	Degré de substitution (-)
e	Épaisseur du filet de vis (m)
e_m	Épaisseur d'un disque malaxeur (m)
E	Entraxe (m)
$E(t)$	Fonction de distribution des temps de séjour
EMS	Energie mécanique spécifique (Wh.kg^{-1})
ETS	Energie thermique spécifique (Wh.kg^{-1})
f	Fonction décrivant le taux d'avancement de la réaction
f_r	Fraction remplie de l'extrudeuse (-)
F_0	Débit volumique d'alimentation ($\text{m}^3.\text{s}^{-1}$)
F_d	Débit de pompage ($\text{m}^3.\text{s}^{-1}$)
F_f	Débit de Poiseuille au niveau des jonctions vis directe/vis inverse ($\text{m}^3.\text{s}^{-1}$)
F_p	Débit de contre-pression ($\text{m}^3.\text{s}^{-1}$)
F_r	Débit de contre-pression ($\text{m}^3.\text{s}^{-1}$)
H	Profondeur du chenal de vis (m)
H_t	Enthalpie de changement de phase (J.kg^{-1})
I_p	Indice de polydispersité (-)
k'	Constante de Huggins
K_{MHSS}	Paramètre de la loi de Mark-Houwink
K_d	Paramètre géométrique pour le débit de pompage
K_{fp}	Paramètre géométrique caractéristique de la filière
K_p	Paramètre géométrique pour le débit de Poiseuille au niveau des jonctions vis directe/vis inverse
K_r	Paramètre géométrique pour le débit de reflux

l_0	Longueur du raccordement entre deux disques (m)
l_k	Longueur d'un bloc malaxeur (m)
L	Longueur de vis (m)
L_f	Longueur de la filière (m)
L_z	Longueur de chenal de vis « déroulé » (m)
m	Nombre de chenaux de vis parallèles indépendants (-)
m_t	Masse d'extrudat pouvant subir des changements de phase par kg (kg.kg^{-1})
M_i	Masse de matière présente dans le réacteur i (kg)
M_n	Masse molaire moyenne en nombre (g.mol^{-1})
M_v	Masse molaire moyenne viscosimétrique (g.mol^{-1})
M_w	Masse molaire moyenne en poids (g.mol^{-1})
M_x	Masse des molécules de degré de polymérisation x (g)
n	Nombre de RCPA (-)
n_f	Nombre de filets de vis (-)
n_x	Nombre de molécules de degré de polymérisation x
N	Vitesse de rotation (tr.s^{-1})
N_{\max}	Vitesse de rotation maximale (tr.s^{-1})
P	Pression (Pa)
P_{\max}	Puissance maximale du moteur (W)
P_{mat}	Puissance absorbée par le matériau traité (W)
P_{meca}	Puissance mécanique fournie par le moteur (W)
P_{therm}	Puissance thermique fournie par conduction (W)
P_{per}	Puissance thermique perdue dans l'environnement extérieur (W)
Pe	Nombre de Peclet
Pr	Nombre de Prandtl
q_{cis}	Puissance générée par dissipation visqueuse (W)
Q_{ch}	Débit volumique de matière en écoulement dans un chenal de vis ($\text{m}^3.\text{s}^{-1}$)
Q_{elt}	Débit volumique de matière en écoulement dans un élément de vis entièrement rempli ($\text{m}^3.\text{s}^{-1}$)
Q_m	Débit massique circulant dans l'extrudeuse (kg.h^{-1})
Q_f	Débit de fuite ($\text{m}^3.\text{s}^{-1}$)
$r(-\Delta H_r)$	Flux de chaleur dû à la réaction (W)
R_e	Rayon extérieur des vis (m)
Re	Nombre de Reynolds
R_f	Rayon de la filière
S_f	Section transversale du fourreau (m^2)
S_{fm}	Surface de contact fourreau/matière (m^2)
S_l	Section libre occupée par le matériau (m^2)
S_v	Section transversale d'une vis (m^2)
t	Temps (s)

\bar{t}	Temps de séjour moyen (s)
t_s	Temps de séjour (s)
$t_{k,i}$	Temps de séjour dans la i -ème chambre en C du k -ième élément de vis
T	Température (K)
T_i^f	Température du fourreau (K)
T_i^m	Température matière dans le réacteur i (K)
$T_{k,i}$	Température dans la i -ème chambre en C du k -ième élément de vis
U_f	Coefficient de transfert de chaleur matière/fourreau ($W.m^{-2}.K^{-1}$)
v_j	Volume cisailé dans la zone j (m^3)
V_l	Volume libre d'un élément de vis (m^3)
V_{libre}	Volume libre de l'extrudeuse (m^3)
V_z	Vitesse de déplacement du fourreau selon l'axe de l'écoulement dans un chenal de vis ($m.s^{-1}$)
\bar{w}	Longueur du méplat d'un disque malaxeur (m)
W	Largeur du chenal de vis (m)
x	Degré de polymérisation
X_{RF}	Avancement de la réaction en réacteur fermé
\bar{X}	Avancement de la réaction
y	Taux de remplissage (-)
Z_j	Puissance générée par dissipation visqueuse dans la zone j (W)

Lettres grecques

α_{MHSS}	Paramètre de la loi de Mark-Houwink
α_d	Angle de décalage des disques dans un bloc malaxeur (rad)
α_f	Angle définissant l'épaisseur du filet dans un plan perpendiculaire à l'axe des vis (rad)
$\dot{\gamma}$	Vitesse de cisaillement (s^{-1})
δ	Distance entre le sommet d'un filet de vis et la surface interne du fourreau (m)
ΔP	Variation de pression (Pa)
ΔT	Variation de température entre l'entrée et la sortie de l'extrudeuse (K)
ε	Distance entre le sommet d'un filet d'une vis et le fond du chenal de l'autre vis (m)
λ	Conductivité thermique ($W.m^{-1}.K^{-1}$)
η	Viscosité du mélange polymère/solvant (Pa.s)
η_0	Viscosité du solvant (Pa.s)
η_{red}	Viscosité réduite ($ml.g^{-1}$)
η_{rel}	Viscosité relative (-)
η_{sp}	Viscosité spécifique (-)
η_p	Viscosité à la paroi interne du fourreau (Pa.s)

$[\eta]$	Viscosité intrinsèque (ml.g^{-1})
σ	Distance entre les flancs de filet des deux vis (m)
σ^2	Variance de la distribution des temps de séjour (s^2)
τ	Couple
τ_0	Couple à vide
τ_a	Temps adimensionnel (-)
ρ	Masse volumique (kg.m^{-3})
ϕ	Angle que fait le filet avec un plan perpendiculaire à l'axe des vis (rad)
$\chi_{k,i}$	Taux de d'avancement de la réaction dans la i -ème chambre en C du k -ième élément de vis
ψ	Angle d'interpénétration des vis (rad)

I.6. Références bibliographiques

Alonso-Sande, M., D. Teijeiro-Osorio, C. Remuñán-López, M.J. Alonso. 2009. Glucomannan, a promising polysaccharide for biopharmaceutical purposes. *European Journal of Pharmaceutics and Bio pharmaceutics*. 72. 2. pp 453-462.

Barrera, M.A., J.F. Vega, J. Martinez-Salazar. 2008. Three-dimensional modelling of flow curves in co-rotating twin-screw extruder elements. *Journal of Materials Processing Technology*. 197. pp 221-224.

Berzin, F. 1998. *Etude expérimentale et modélisation d'une opération d'extrusion réactive*. Thèse. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris. France.

Berzin, F., G.H. Hu. 2004. Procédés d'extrusion réactive. *Techniques de l'Ingénieur* AM3654.

Berzin, F., A. Tara, L. Tighzert, B. Vergnes. 2007 (a). Computation of starch cationization performances by twin-screw extrusion. *Polymer Engineering and Science*. 47. 2. pp 112-117.

Berzin, F., A. Tara, B. Vergnes. 2007 (b). Optimization and scale-up of starch cationization in a twin-screw extruder. *Polymer Engineering and Science*. 47. 6. pp 814-823.

Booy, M.L. 1978. Geometry of fully wiped twin-screw equipment. *Polymer Engineering and Science*. 18. pp 973-984.

Boursier, B. 2005. Amidons natifs et amidons modifiés alimentaires. *Techniques de l'Ingénieur* F4690.

Bozga, G., J.P. Piaux, A. Ainsier. 1994. A backflow cell model for residence time distribution in twin-screw extruders. *Revue Roumaine de Chimie*. 39. pp 1315-1323.

Brochot, S., J.Villeneuve, J.C. Guillaneau, M.V. Durance, F. Bourgeois. 2002. USIM PAC 3: Design and Optimization of Mineral Processing Plants from Crushing to Refining. *Mineral*

Processing Plant Design, Practice and Control, Ed. A.L. Mular, D.N. Halbe & D.J. Barratt, SME, pp 479-494.

Campbell, M.K., S.O. Farrell. 2006. Carbohydrate. *Biochemistry*. Ed. Cengage Learning. pp 434-462.

Carneiro, O.S., G. Caldeira, J.A. Covas. 1999. Flow patterns in twin-screw extruders. *Journal of Materials Processing Technology*. 92. 93. pp 309-315.

Carrega, M. et coll. Nature et structure des matériaux polymères. *Matériaux polymères*. 2007. Ed. Dunod.

Chang, K.L.B., G.W. Halek. Analysis of shear and thermal history during co-rotating twin-screw extrusion. 1991. *Journal of Food Science*. 56. 2.

Choulak, S. 2004. *Modélisation et commande d'un procédé d'extrusion réactive*. Thèse. Université Claude Bernard - Lyon 1. France.

De Graff., R.A., M. Rohde, L.P.B.M. Janssen. 1997. A novel model predicting the residence time distribution during reactive extrusion. *Chemical Engineering Science*. 52. pp 4345-4356.

Della Valle G, A. Kozlowski. 1986. Energy balance of a twin-screw extrusion cooker. First results obtained with maize starch. Les Colloques de l'INRA, n°41. *Cuisson-extrusion*, Nantes, 16-17 septembre 1986.

Della Valle G., C. Barrès, J. Plewa, J. Tayeb, B. Vergnes. 1993. Computer simulation of starchy products' transformation by twin-screw extrusion. *Journal of Food Engineering*. 19. 1. pp 1-31.

Elsay, J.R. 2002. *Dynamic modelling, measurement and control of co-rotating twin-screw extruders*. Ph.D.diss. University of Sydney, Australia.

Froment, G., K.D. Bischoff. 1990. *Chemical Reactor Analysis and Design*. New York. Wiley.

Ganzeveld, K.J., J.E. Capel, D.J. Van der Wal, L.P.B.M. Janssen. 1994. Modelling of counter-rotating twin screw extruders as reactors for single-component reactions. *Chemical Engineering Science*. 49. 10. pp 1639-1649.

Himmelblau, D.M., K.B. Bischoff. 1968. *Process analysis and simulation: deterministic systems*. John Wiley & Sons.

Janssen, L.P.B.M. 1978. *Twin screw extrusion*. Elsevier Scientific Publ., Amsterdam.

Janssen, L.P.B.M., L. Moscicki, M. Mitrus. 2002. Energy aspects in food extrusion-cooking. *International Agrophysics*. 16. pp 191-195.

Joulia, X. 2008. Simulateurs de procédés. *Techniques de l'Ingénieur*. J1022.

Knill, C.J., J.F. Kennedy. 2005. Starch: Commercial sources and derived products. *Polysaccharides: structural diversity and functional versatility*. CRC Press. pp. 605–624.

Kwei, T.K., M. Nakazawa, S. Matsuoka, M.K. Cowman, Y. Okamoto. 2000. Concentration demendance of solution viscosities of rigid rod polymers. *Macromolecules*. 33. 2. pp 235-236.

Lapasin, R., S. Pricl. 1999. *Rheology of industrial polysaccharides: theory and applications*. Chapman & al Food Science Book. Ed. Springer.

Li, B., B.J. Xie. 2006. Single molecular chain geometry of konjac glucomannan as an high quality dietary fiber in Easy Asia. *Food Research International*. 39. pp 127-132.

Martelli, F.G. 1982. *Twin-screw extruders: a basic understanding*, New York, Van Nostrand Reinhold Company.

Meijer, H.E.H., P.H.M. Elemans. 1988. The modelling of continuous mixers. 1: the corotating twin-screw extruder. *Polymer Engineering and Science*. 20. pp 965-971.

Mercier, C. 1994. Comment aborder la cuisson-extrusion. *La cuisson-extrusion*. Ed. Tec et Doc. Collection Sciences et Techniques agro-alimentaires.

Mottaz, J., L. Bruyas. 2001. Optimised performance in extrusion, *Extrusion cooking - technologies and applications*. Woodhead Publishing in Food Science and Technology.

Nigen, S. 2006. *Technologie de l'extrusion : Appareillages - Procédés - Défauts d'extrusion*. Dunod.

Nigen, S., G. Chaidron. 2006. Modélisation et simulation numérique du procédé d'extrusion. *Technologie de l'extrusion : Appareillages - Procédés - Défauts d'extrusion*. Dunod. pp 273-309.

Parovuori, P., A. Hamunen, P. Forssell, K. Autio, K. Poutanen. 1995. Oxidation of potato starch by hydrogen peroxide. *Starch/Stärke*. 47. pp 19-23.

Poulesquen, A. 2001. *Contribution à la modélisation de l'extrusion reactive en machine baxis*. Thèse. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris. France.

Psichogios, D.C., L.H. Ungar. 1992. A hybrid neural network-first principles approach to process modeling. *AIChE Journal*. 38. pp 1499-1511.

Puaux, J.P., G. Bozga, A. Ainsler. 2000. Residence time distribution in a corotating twin-screw extruder. *Chemical Engineering Science*. 55. pp 1641-1651.

Rinaudo, M. 2006. Polysaccharides. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, vol. 20, 5e éd. pp 549-586. John Wiley & Sons.

Sandvik, K.L., J. Villeneuve, M.V. Durance, H. Védrine. 1999. Development of a Mineral Processing Program as a tool for optimal decision in Waste Treatment. *Proceedings of the REWAS'99, Global Symposium on Recycling, Waste Treatment and Clean Technology, 5-9 Sept. 1999*. San Sebastian, Spain. Vol 1. pp 55-64.

Tadmor, Z., E. Broyer, C. Gutfinger. 1974. Flow analysis network (FAN) - a method for solving flow problems in polymer processing. *Polymer Engineering and Science*. 14. 9. pp 660-665.

Tara, A. 2005. *Modification chimique de l'amidon par extrusion réactive*. Thèse. Université de Reims Champagne Ardenne. France.

Tayeb, J., B. Vergnes, G. Della Valle. 1988. Theoretical computation of the isothermal flow through the reverse screw element of a twin-screw extrusion cooker. *Journal of Food Science*. 53. pp 616-625.

Todd, D. 1988. *Heat transfer in twin-screw extruders*. Society of Plastics Engineers ANTEC. pp 54-58.

Tolvanen, P., P. Mäki-Arvela, A.B. Sorokin, T. Salmi, D.Y. Murzin. 2009. Kinetics of starch oxidation using hydrogen peroxide as an environmentally friendly oxidant and an iron complex as a catalyst. *Chemical Engineering Journal*. 154. 1-3. pp 52-59.

Vergnes B., G. Della Valle, L. Delamare. 1998. A global computer software for polymer flows in corotating twin-screw extruders. *Polymer Engineering Science*. 38. pp 1781-1792.

Vergnes, B., M. Chapet. 2001. Procédés d'extrusion baxis. *Techniques de l'Ingénieur* AM3653.

Vergnes, B., F. Berzin. 2006. Modeling of reactive systems in twin-screw extrusion: challenges and applications. *Compte Rendus Chimie*. 9. 11-12. pp 1409-1418.

Villermaux, J. 1995. *Génie de la réaction chimique, conception et fonctionnement des réacteurs*. Technique et Documentation Lavoisier, Paris

Wen, C. Y., L.T. Fan. 1975. *Models for flow systems and chemical reactors*. New York. Marcel Dekker.

Werner, H., K. Eise. 1979. Analysis of the conveying characteristics of twin-screw, co-rotating extruders. *SPE, 37th Annual Technical Conference*.

Wang, Y., J.L. White, W. Szydlowski. 1989. Flow in a modular intermeshing corotating twin-screw extruder. *International Polymer Processing*. 4. pp 262-269.

White, J.L., J. Markarian. 2002. Twin-screw extruder simulation programs - what can they offer? *Plastics, Additives & Compounding*. 4. 2. pp 22-33.

Wing, R.E., Bagby F. 1994. Oxydation of starch by thermochemical processing. *Starch/Stärke*. 46. pp 414-418.

Wing, R.E., J.L. Willett. 1997. Water soluble oxidized starches by peroxide reactive extrusion. *Industrial Crops and Products*. 7. pp 45-52.

Yacu, W.A. 1985. Modelling a twin-screw co-rotating extruder. *Journal of Food Engineering*. 8. pp 1-21.

Zeng, W., Y. Du, Y. Xue, H. L. Frisch. 2006. Chapter 17: Mark-Houwink-Staudinger-Sakurada Constants. *Physical properties of polymers handbook*. J. E. Mark. Springer.

Zhang, Y., B. Xie, X. Gan. 2005. Advance in the applications of konjac glucomannan and its derivatives. *Carbohydrate Polymers*. 60. pp 27-31.

Zorzetto, L.F.M., R. Maciel Filho, M.R. Wolf-Maciel. 2000. Process modelling development through artificial neural networks and hybrid models. *Computers & Chemical Engineering*. 24. pp 1355-1360.

Zoulalian, A. 1996. Macromélange et micromélange - cas de l'extrusion. « 40 ans d'extrusion bivis chez Clextal », Firminy, Clextal.

II. Matériel et méthodes

II.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous commencerons par présenter la méthode utilisée pour modéliser et simuler les transformations physico-chimiques du matériau au cours du procédé d'oxydation de biopolymère par extrusion réactive en régime permanent. La modélisation de l'extrusion réactive nécessite de coupler un modèle d'écoulement, un modèle thermique et un modèle cinétique (Vergnes et Berzin (2006)). Pour modéliser l'écoulement et les transferts thermiques, nous avons choisi d'utiliser une approche « mixte », c'est-à-dire fondée sur une représentation macroscopique de l'écoulement à l'aide de réacteurs idéaux, mais intégrant des lois physiques prenant en compte les principaux paramètres opératoires du procédé ainsi que la géométrie du système (Choulak (2004)). Ce choix nous a semblé offrir le meilleur compromis entre caractère prédictif et simplicité d'utilisation du modèle (simplicité des calculs, minimisation du nombre d'essais expérimentaux nécessaires pour ajuster les paramètres, facilité d'intégration dans un simulateur statique de procédés). A partir du modèle dynamique d'écoulement (Choulak (2004)), nous avons proposé une méthode de calcul en régime permanent, de manière à disposer d'un modèle statique intégrable dans un simulateur de procédés. La partie réactionnelle du modèle a été développée spécifiquement pour la réaction d'oxydation de biopolymères, prise comme exemple d'application pour cette thèse.

Afin de proposer une méthode de validation de ce modèle, nous avons dû procéder en deux temps. Il était important dans un premier temps de valider le modèle d'écoulement, car c'est sur celui-ci que reposent les calculs relatifs aux transferts thermiques et à l'avancement de la réaction. Ainsi, avant de chercher à valider le modèle « extrusion réactive », il était donc nécessaire de valider le modèle « extrusion bivis corotative » en s'affranchissant des phénomènes réactionnels. Le principal paramètre d'ajustement du modèle d'écoulement est le nombre de RCPA. Pour vérifier le caractère prédictif du modèle d'écoulement, nous avons donc cherché à vérifier si, en conservant le même nombre de RCPA, le modèle permet de rendre compte correctement des effets des paramètres d'entrée du système (débit, vitesse de rotation, profil de vis, géométrie de la filière...) sur les paramètres de sortie (DTS, EMS, température matière, pression matière...). Idéalement, nous aurions pu chercher à étudier

expérimentalement l'effet des différents paramètres d'entrée du modèle sur les variables de sortie et comparer les résultats expérimentaux aux résultats de simulation. Cependant, au cours des dernières décennies, les procédés d'extrusion bivaux corotative ont donné lieu à un grand nombre d'études expérimentales au cours desquelles les effets des principaux paramètres opératoires ont été étudiés. Nous avons donc choisi de nous appuyer sur ces résultats expérimentaux décrits dans la littérature pour tester la validité de notre modèle d'extrusion bivaux corotative (non réactif). Nous avons réalisé des analyses de sensibilité sur les paramètres d'entrée du modèle puis comparé les résultats de simulation aux tendances décrites dans la littérature. Par ailleurs, étant donné que les résultats de la littérature relatifs aux effets des paramètres opératoires sur la DTS diffèrent suivant les profils de vis et les gammes de conditions opératoires utilisés, nous avons souhaité mettre au point un protocole simple de mesure de la DTS, avec la collaboration du CVG, afin de pouvoir valider le modèle d'écoulement dans le cas du profil de vis utilisé pour les réactions d'oxydation étudiées dans le cadre du projet Synthons.

Le second aspect de la validation du modèle concerne sa capacité à prédire le taux de conversion d'une réaction donnée en fonction des paramètres d'entrée. L'objectif n'est alors plus seulement de valider le modèle « extrusion bivaux corotative », mais le modèle complet « extrusion réactive » intégrant les couplages entre écoulements, phénomènes thermiques, rhéologie et cinétique réactionnelle. Si la cinétique de la réaction et la loi de comportement rhéologique du matériau traité sont connues, alors il suffit d'intégrer ces lois dans le modèle d'extrusion bivaux corotative. L'algorithme de calcul utilisé sera présenté par la suite. Afin de valider cette approche, nous nous sommes appuyés sur la réaction de cationisation de l'amidon par extrusion réactive. Cette réaction a donné lieu à l'élaboration d'un modèle cinétique réactionnel et d'une loi de comportement rhéologique propre aux conditions rencontrées au cours d'un procédé d'extrusion. De plus, la simulation de cette réaction à l'aide du logiciel Ludovic (approche de type mécanique des fluides monodimensionnelle) a été exploitée dans une perspective d'optimisation et de mise à l'échelle lors du passage d'une extrudeuse de laboratoire à une extrudeuse industrielle (Tara (2005) ; Berzin et al. (2007a) ; Berzin et al. (2007b)). L'ensemble de ces études sur la réaction de cationisation de l'amidon par extrusion réactive nous fournit donc un jeu de données conséquent pour la validation de notre approche.

Après avoir cherché à valider notre modèle et à évaluer son caractère prédictif dans le cas d'une application pour laquelle la loi de comportement rhéologique du matériau et la cinétique réactionnelle sont connues, nous en sommes venus aux réactions développées dans

le cadre du projet Synthons, et en particulier aux réactions d'oxydation de biopolymères par extrusion réactive. La littérature ne nous fournit pas de modèle réactionnel pour cette réaction, ni de loi de comportement rhéologique associée. Le modèle réactionnel que nous avons proposé pour cette réaction vise à simuler à la fois la dégradation du polymère et sa modification chimique. Préférant s'affranchir des moyens analytiques importants que nécessitent l'élaboration d'une loi de comportement rhéologique en fonction du taux de conversion et des paramètres opératoires ainsi que l'étude des cinétiques réactionnelles à diverses pressions et températures, nous avons cherché à proposer une méthode d'ajustement des paramètres réactionnels en conditions d'essais pilotes, c'est-à-dire en utilisant uniquement des paramètres clés du procédé et des résultats d'analyse des produits d'oxydation. Afin d'évaluer le caractère prédictif du modèle, nous avons cherché à minimiser le nombre d'essais et de mesures nécessaires pour l'ajustement des paramètres d'entrée du modèle. En effet, une fois que les paramètres du modèle réactionnel ont été ajustés à l'aide d'un nombre limité d'essais, si les résultats de simulation sont conformes aux résultats expérimentaux pour des conditions opératoires différentes de celles utilisées pour l'ajustement des paramètres, alors on peut évaluer le domaine de validité du caractère prédictif du modèle. Par ailleurs, afin de mieux maîtriser le modèle et de mettre en évidence les paramètres les plus influents du système, nous avons également réalisé une analyse de sensibilité sur les paramètres d'entrée du modèle complet d'oxydation par extrusion réactive.

Le modèle a été codé et inséré au sein d'un simulateur de procédés. Nous avons utilisé le simulateur statique de procédés USIM PAC, dont la bibliothèque de modèles d'opérations unitaires peut être complétée par tout utilisateur désireux de développer ses propres modèles.

Les différentes étapes de la démarche de travail utilisée pour le développement et la validation du modèle d'extrusion réactive sont résumées sur la Figure 41.

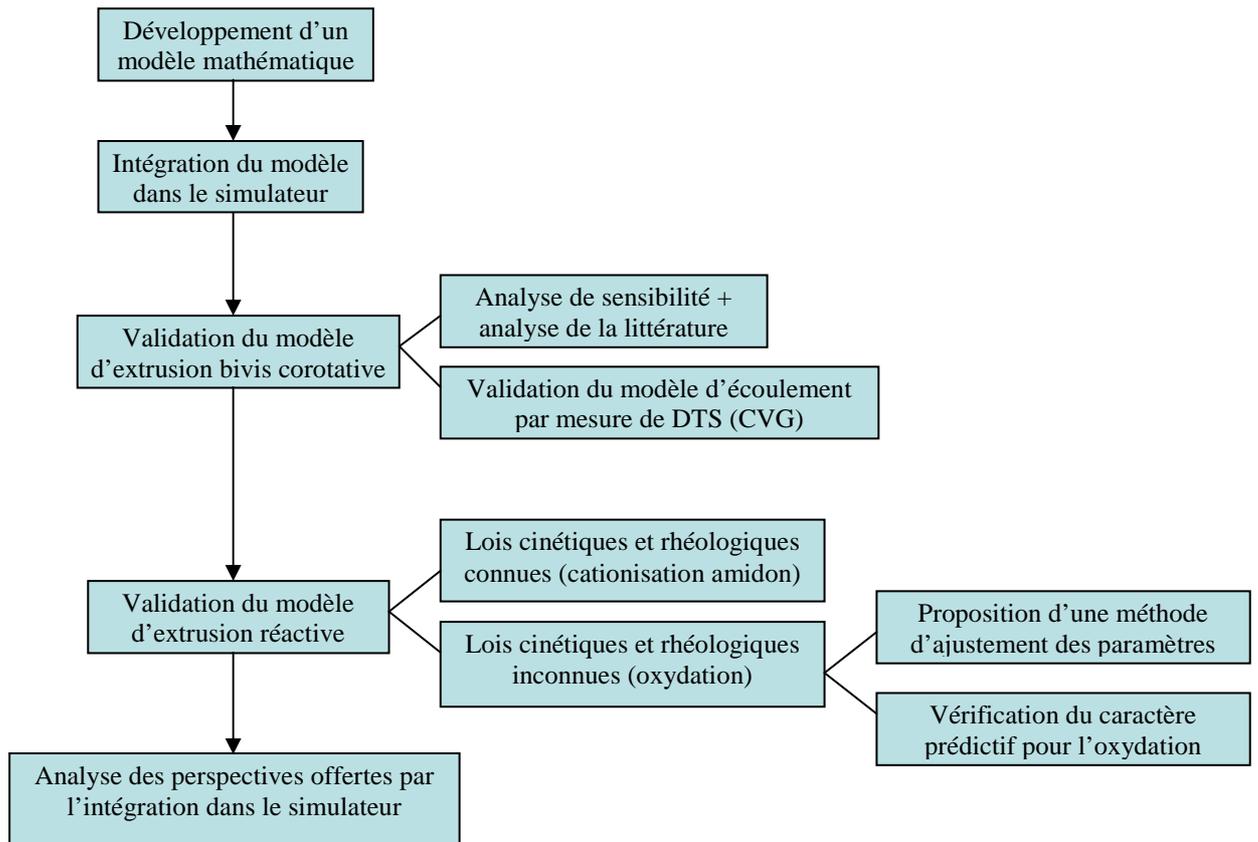


Figure 41. Démarche de validation du modèle d'extrusion réactive

II.2. Modèle mathématique du procédé d'extrusion réactive

II.2.1. Introduction

Afin de proposer un modèle statique global du procédé d'extrusion réactive permettant de prédire le niveau de transformation physico-chimique de la matière en fonction des caractéristiques du flux d'alimentation et des principaux paramètres opératoires en régime permanent, nous distinguons trois zones fonctionnelles dans l'extrudeuse (Figure 42) : la zone d'alimentation ou zone de transport solide, la zone de transport fondu et la filière.

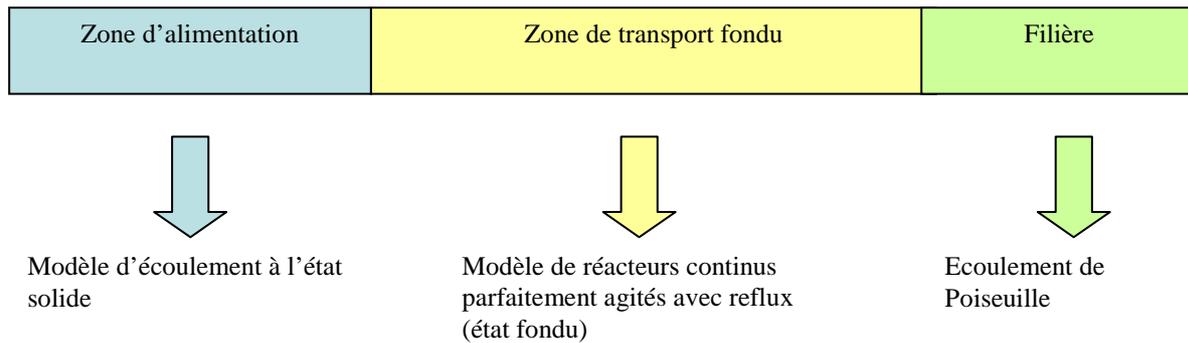


Figure 42. Modèle global d'extrusion réactive comportant trois zones fonctionnelles

La zone d'alimentation correspond aux premiers éléments de vis à pas direct. Dans cette zone le matériau traité (biopolymère) est considéré comme étant à l'état solide. La deuxième partie est la zone de transport à l'état fondu, dans laquelle nous utilisons un modèle statique développé à partir du modèle de cascade de RCPA avec reflux (Choulak (2004)) introduit dans le premier chapitre de ce mémoire (§ I.3.3.3). La troisième zone fonctionnelle est la filière dans laquelle la matière est forcée et continue à subir éventuellement des transformations physico-chimiques. Cependant, nous limiterons ici le calcul réactionnel à la zone de transport à l'état fondu. Le modèle d'écoulement est dédié aux extrudeuses bivia corotatives, équipement le plus couramment utilisé pour la mise en œuvre de procédés d'extrusion réactive. Néanmoins, les méthodes développées au cours de cette thèse pour la modélisation et la simulation des transformations physico-chimiques du polymère, l'ajustement des paramètres et la validation du modèle pourraient être réutilisées dans des systèmes monovis ou bivia contrarotatifs, à condition d'utiliser les modèles d'écoulement adéquats.

II.2.2. Modèle d'écoulement

II.2.2.1. Écoulement dans la zone de transport solide

Dans la zone d'alimentation de l'extrudeuse, la matière est convoyée sous forme solide pulvérulente grâce à l'effet de déplacement positif créé par les vis interpénétrées. Un flux d'alimentation liquide peut également être présent. La zone d'alimentation est constituée d'éléments de vis à pas direct. Suivant le niveau de remplissage de l'extrudeuse, plusieurs

situations peuvent être distinguées quant au mode de convoyage du matériau dans la zone d'alimentation (Wong et al. (2000)). Pour de très faibles débits d'alimentation, la poudre subit un simple transport axial vers l'aval juste au-dessus de la zone d'interpénétration des vis.

Lorsque le débit d'alimentation en solide augmente, une partie du solide s'écoule le long des chenaux latéraux pour tomber par gravité dans la partie basse du chenal ; il se produit alors un transport axial dans la partie inférieure de la zone d'interpénétration, simultanément au transport axial supérieur décrit précédemment. Pour des débits d'alimentation encore plus importants, s'ajoute aux deux types de transport déjà décrits un convoyage du solide dans les chenaux latéraux des vis (Figure 43). Enfin, dans le cas où les chenaux de vis sont totalement remplis, il se produit un compactage du solide qui conduit à un blocage de la machine. Le débit d'avalement maximal de la machine dans la zone de transport solide dépend des conditions opératoires. En effet, bien que le débit et la vitesse de rotation soient indépendants, il existe des paramètres limitatifs liés par exemple à l'engorgement de la machine ou aux limites de couple, pouvant conduire à des blocages. Expérimentalement, on constate que le débit maximal d'avalement est proportionnel à la vitesse de rotation et augmente avec le pas de vis (Vergnes et Chapet (2001)).

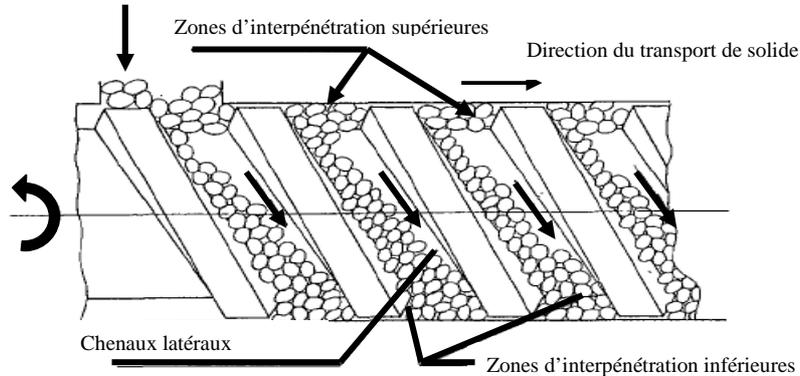


Figure 43. Schéma de l'écoulement du solide dans la zone d'alimentation d'une extrudeuse bavis corotative (d'après Wong et al. (2000))

Nous supposons ici que dans la zone d'alimentation, la matière est convoyée uniquement par transport axial. Le matériau traité est soit un amas de particules de polymère, soit une pâte dans le cas où une phase liquide est introduite parallèlement à l'alimentation en solide. La vitesse de déplacement de la matière dans la direction axiale est assimilée à la vitesse d'avancée des filets de vis donnée par :

$$v = NB \quad (75)$$

où N (tr.s^{-1}) est la vitesse de rotation des vis et B (m) le pas de vis.

Le temps de séjour dans un élément de vis de longueur L (m) peut alors être calculé ainsi :

$$t_s = \frac{L}{NB} \quad (76)$$

On en déduit le taux de remplissage dans la zone d'alimentation :

$$y = \frac{F_0}{NBS_l} \quad (77)$$

où F_0 ($\text{m}^3.\text{s}^{-1}$) est le débit volumique d'alimentation et S_l (m^2) la section libre de l'espace entre les vis et le fourreau, dont le calcul a été détaillé en I.3.3.3.b.

II.2.2.2. Ecoulement dans la zone de transport à l'état fondu

II.2.2.2.a. Représentation de l'écoulement : modèle de réacteurs

L'écoulement à l'état fondu est modélisé en partant de la méthode proposée par Choulak (2004). La zone d'écoulement à l'état fondu de l'extrudeuse est discrétisée en n éléments de vis de longueur L_i (Figure 44). A chaque élément de vis est associé un réacteur i continu parfaitement agité de volume libre V_i . Le volume libre V_i d'un réacteur i correspond au volume de l'espace contenu entre les vis et le fourreau. Il est calculé suivant la méthode décrite en I.3.3.3.b.

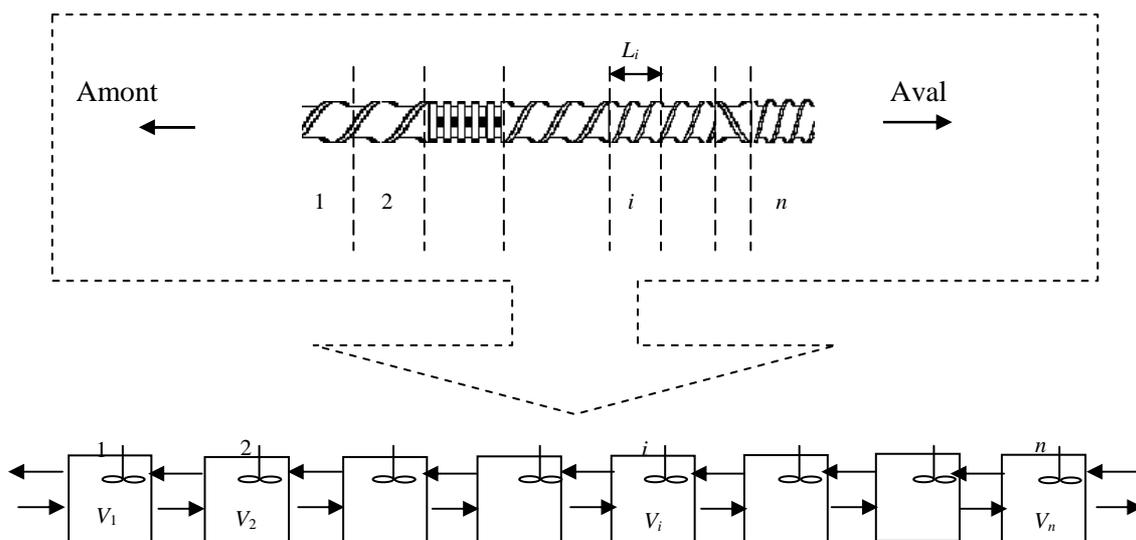


Figure 44. Représentation de l'écoulement à l'aide d'une cascade de RCPA avec reflux (Choulak (2004))

Les débits de matière circulant entre les réacteurs sont calculés grâce aux équations de la mécanique des fluides. Les flux de matière sortant d'un réacteur i sont décrits comme étant composés d'un écoulement de cisaillement créé par le mouvement relatif vis/fourreau (débit de pompage), noté $F_{d,i}$, et d'un écoulement de Poiseuille plan (débit de reflux ou de contre-pression), noté $F_{r,i}$.

Dans un élément de vis à pas direct, le mouvement relatif vis/fourreau fait progresser la matière traitée vers l'aval (c'est-à-dire en direction de la filière). Par conséquent, dans un réacteur i représentant un élément de vis à pas direct, le débit de cisaillement généré ($F_{d,i}$) est orienté vers le réacteur $i+1$ (Figure 45).

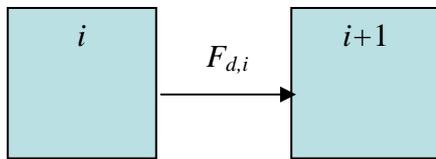


Figure 45. Débit de cisaillement généré dans un réacteur représentant un élément de vis à pas direct

Dans un élément de vis à pas inverse, en revanche, le mouvement relatif vis/fourreau tend à faire revenir la matière traitée vers l'amont (c'est-à-dire en direction de la trémie d'alimentation). Par conséquent, dans un réacteur i représentant un élément de vis à pas inverse, le débit de cisaillement généré ($F_{d,i}$) est orienté vers le réacteur $i-1$ (Figure 46).

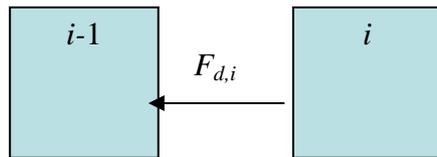


Figure 46. Débit de cisaillement généré dans un réacteur représentant un élément de vis à pas inverse

Le débit de cisaillement issu d'un réacteur i , noté $F_{d,i}$ ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$), est calculé ainsi :

$$F_{d,i} = K_{d,i} N y_i V_i \quad (78)$$

où $K_{d,i}$ est un paramètre géométrique, N ($\text{tr} \cdot \text{s}^{-1}$) est la vitesse de rotation des vis, y_i (-) est le taux de remplissage du réacteur i et V_i (m^3) est le volume libre du réacteur i . Le paramètre $K_{d,i}$ est calculé grâce à la relation suivante :

$$K_{d,i} = \frac{\pi R_e \cos \phi_i \sin \phi_i}{L_i} \quad (79)$$

où R_e (m) est le rayon extérieur des vis, ϕ_i (rad) est l'angle que fait le filet avec un plan perpendiculaire à l'axe des vis et L_i (m) est la longueur axiale de l'élément de vis modélisé par le réacteur i .

Le débit de reflux issu du réacteur i , noté $F_{r,i}$ ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$), est calculé ainsi :

$$F_{r,i} = \frac{K_{r,i}}{\eta_i} (P_i - P_{i-1}) \quad (80)$$

où $K_{r,i}$ est un paramètre géométrique, η_i (Pa.s) est la viscosité dans le réacteur i , P_i (Pa) est la pression dans le réacteur i et P_{i-1} (Pa) est la pression dans le réacteur $i-1$. Le paramètre $K_{r,i}$ est calculé grâce à la relation suivante :

$$K_{r,i} = \frac{m_i W_i H_i^3 \sin \phi_i}{12 L_i} \quad (81)$$

où m_i (-) est le nombre de chenaux de vis parallèles indépendants, W_i (m) et H_i (m) sont respectivement la largeur et la profondeur du chenal de l'élément de vis modélisé par le réacteur i . Le détail des calculs relatifs à la géométrie des éléments de vis a déjà été présenté dans le premier chapitre de ce mémoire (§ I.3.3.3.b).

II.2.2.2.b. *Ecoulement dans les blocs malaxeurs*

Dans le modèle proposé par Choulak (2004), l'écoulement dans les blocs malaxeurs est décrit de la même manière que pour des éléments de vis classiques, en utilisant un pas de vis équivalent calculé à partir de l'angle de décalage et de l'épaisseur des éléments malaxeurs (§ I.3.3.3.f). Ceci explique que le modèle d'écoulement proposé par Choulak (2004) sous-estime le temps de séjour dans l'extrudeuse.

Afin de pouvoir prendre en compte les schémas d'écoulement propres aux éléments malaxeurs, nous nous sommes appuyés sur les études expérimentales de DTS globales et locales réalisées par Carneiro et al. (1999). Comme nous l'avons évoqué dans le premier chapitre de ce mémoire, ces auteurs ont étudié les schémas d'écoulement au niveau de blocs malaxeurs pour différentes configurations de vis. Ils ont montré que l'écoulement induit au niveau des malaxeurs d'une extrudeuse bavis corotative peut être très différent de l'écoulement se produisant dans des éléments de vis classiques. Ils ont montré qu'à partir

d'un certain angle de décalage des éléments d'un bloc malaxeurs, des écoulements de cisaillement à la fois vers l'aval et vers l'amont du profil peuvent se produire.

Afin de rendre compte de ces phénomènes propres aux blocs malaxeurs dans notre modèle d'écoulement, nous y avons introduit une subdivision du débit de cisaillement généré au niveau d'un réacteur i en une composante positive vers l'aval ($F_{d,i}^{av}$) et une composante négative vers l'amont ($F_{d,i}^{am}$) (Figure 47).

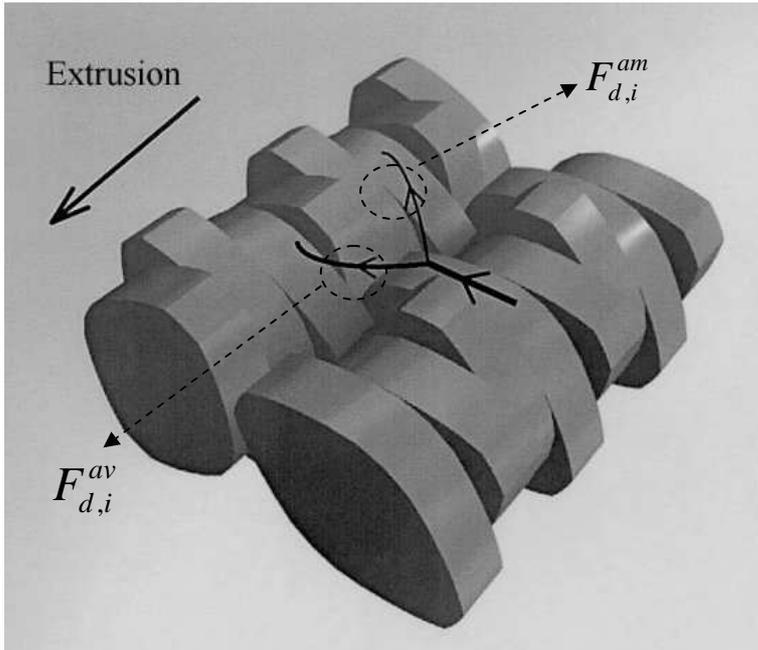


Figure 47. Subdivision du débit de cisaillement au niveau des blocs malaxeurs (Carneiro et al., 1999)

Le calcul des composantes amont et aval du débit de cisaillement se fait en partant de l'expression du débit de cisaillement utilisée pour les éléments de vis classiques⁶ donnée par l'équation (78), que l'on multiplie par le facteur $x_{am,i}$ pour obtenir le débit orienté vers l'amont, et $x_{av,i}$ pour obtenir le débit orienté vers l'aval.

Les coefficients $x_{am,i}$ et $x_{av,i}$ vérifient la condition suivante :

$$0 \leq x_{am,i} + x_{av,i} \leq 1 \quad (82)$$

Les coefficients $x_{am,i}$ et $x_{av,i}$ permettent de rendre compte de la moindre capacité de convoyage des blocs malaxeurs en comparaison avec les éléments de vis classiques.

Pour le calcul des débits de contre-pression au niveau des blocs malaxeurs, nous avons également utilisé les coefficients $x_{am,i}$ et $x_{av,i}$. En effet, bien que les débits de cisaillement et de contre-pression soient traités de façon séparée dans le modèle que nous utilisons, ces deux

⁶ En utilisant le pas de vis équivalent du bloc malaxeur, calculé à partir de l'épaisseur des éléments malaxeurs et de leur angle de décalage, comme expliqué en I.3.3.3.f

termes sont matériellement indissociables dans la réalité. Le débit de contre-pression est lié au débit de cisaillement. Par conséquent, pour le calcul des débits de contre-pression générés au niveau d'un réacteur i représentant un bloc malaxeur, nous partons de l'expression utilisée pour le débit de contre-pression dans un élément de vis à pas direct, correspondant à l'équation (80). Nous multiplions alors cette expression par le coefficient $x_{av,i}$ pour obtenir le débit de contre-pression lié au débit de cisaillement orienté vers l'aval, et par le coefficient $x_{am,i}$ pour obtenir le débit de contre-pression lié au débit de cisaillement orienté vers l'amont (Figure 48).

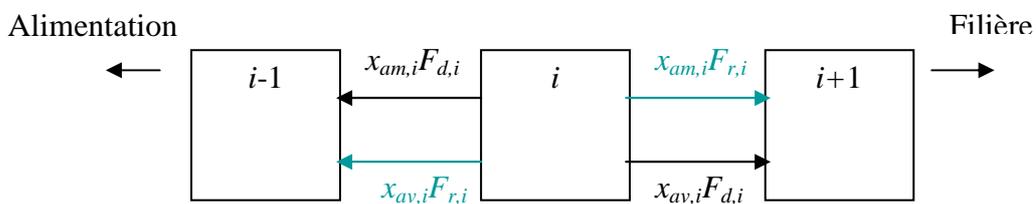


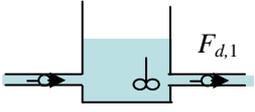
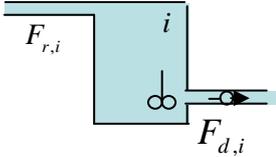
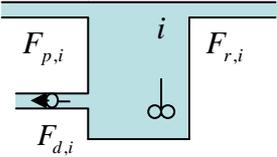
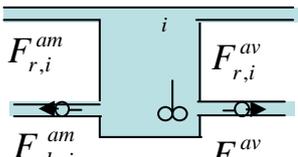
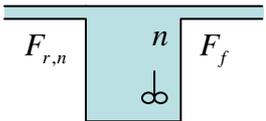
Figure 48. Subdivision des débits de cisaillement et de contre-pression au niveau des blocs malaxeurs

Dans ce modèle, l'élément de vis classique à pas direct peut alors être considéré comme un cas particulier du bloc malaxeur, pour lequel $x_{av,i}=1$ et $x_{am,i}=0$, c'est-à-dire que la totalité du débit de cisaillement contribue à un déplacement vers l'aval du matériau traité.

Dans un bloc de disques malaxeurs décalés positivement, la majorité du débit de cisaillement créé par le mouvement relatif vis/fourreau est orientée vers l'aval, mais il peut également y avoir un débit de cisaillement orienté vers l'amont ; nous avons alors : $x_{av,i} > x_{am,i}$. Un bloc de disques malaxeurs décalés négativement correspond à la situation inverse : $x_{av,i} < x_{am,i}$.

Le Tableau 3 synthétise les différents types de flux de matière circulant entre les réacteurs du modèle.

Tableau 3. Expression des débits sortant des réacteurs en fonction du type d'élément représenté

Type d'élément représenté par le réacteur i	Direction du flux	Type d'écoulement	Expression du débit
Premier élément ($i=1$) 	Aval	Pompage	$F_{d,1} = K_{d,1} N y_1 V_1$
	Amont	Aucun écoulement vers l'amont	
Vis à pas direct ($1 < i < n$) 	Aval	Pompage	$F_{d,i} = K_{d,i} N y_i V_i$
	Amont	Reflux	$F_{r,i} = \frac{K_{r,i}}{\eta_i} (P_i - P_{i-1})$
Vis à pas inverse ($1 < i < n$) 	Aval	Reflux	$F_{r,i} = \frac{K_{r,i}}{\eta_i} (P_i - P_{i+1})$
	Amont	Pompage	$F_{d,i} = K_{d,i} N y_i V_i$
		Reflux	$F_{p,i} = \frac{K_{p,i}}{\eta_i} (P_i - P_{i-1})$
	Bloc malaxeur ($1 < i < n$) 	Aval	Pompage
Reflux			$F_{r,i}^{av} = x_{am,i} \frac{K_{r,i}}{\eta_i} (P_i - P_{i+1})$
Amont		Pompage	$F_{d,i}^{am} = x_{am,i} K_{d,i} N y_i V_i$
		Reflux	$F_{r,i}^{am} = x_{av,i} \frac{K_{r,i}}{\eta_i} (P_i - P_{i-1})$
Élément précédant la filière ($i=n$) 	Aval	Reflux	$F_f = \frac{K_{fp}}{\eta_i} (P_n - P_0)$
	Amont	Reflux	$F_{r,n} = \frac{K_{r,n}}{\eta_i} (P_n - P_{n-1})$

La discrétisation du profil de vis que l'on souhaite modéliser se fait en considérant la position des éléments restrictifs de ce profil. Le terme « élément restrictif » désigne les éléments dont

la rotation crée une résistance à l'écoulement du matériau vers l'aval : il peut s'agir d'éléments de vis à pas inverse (contre-filets) ou de blocs malaxeurs décalés négativement. Nous avons choisi de représenter chaque élément restrictif du profil par un seul réacteur. Ce choix se justifie par le fait que les éléments restrictifs utilisés dans le cadre de cette thèse présentent une longueur axiale limitée. Les autres éléments sont découpés en autant de réacteurs que le nécessite l'ajustement avec la courbe expérimentale de DTS. Nous détaillerons par la suite la méthode utilisée pour déterminer expérimentalement le nombre de RCPA.

Le modèle d'écoulement proposé par Choulak (2004) a été élaboré à des fins de contrôle/commande. Il s'agit d'un modèle dynamique. Souhaitant ici travailler avec un modèle en régime permanent de manière à faciliter la mise en œuvre de celui-ci au sein d'un simulateur statique de procédés, nous avons été conduits à proposer une méthode de calcul du taux de remplissage des réacteurs et des débits matière circulant entre les réacteurs en régime permanent.

II.2.2.2.c. Calcul du remplissage et des débits en régime permanent

Nous considérons ici une masse volumique constante. En réalité, la masse volumique du mélange réactionnel est susceptible de varier pour plusieurs raisons :

- les variations de pression et de température au cours du traitement peuvent affecter la masse volumique ; cependant, en considérant que le mélange d'eau et d'un polymère fondu s'approche d'un fluide incompressible, l'effet de la pression sur la masse volumique peut être négligé ;
- les modifications physico-chimiques subies par le matériau peuvent également modifier l'arrangement dans l'espace des molécules qui le constituent et affecter sa masse volumique ;
- dans le cas où une perte d'eau par évaporation se produit, la masse volumique peut également être modifiée.

Toutefois, il est courant d'utiliser l'hypothèse d'une masse volumique constante. Nous avons choisi de conserver cette hypothèse dans un premier temps.⁷

⁷ Si le modèle venait à être utilisé ultérieurement pour une application donnant lieu à des modifications importantes de la masse volumique (et dont la connaissance sur les modifications de la masse volumique en fonction d'un certain nombre de paramètres est suffisante), on pourrait tout à fait envisager d'adapter la valeur de la masse volumique utilisée dans chaque réacteur du modèle.

Soit F_0 le débit volumique entrant dans la zone de transport fondu de l'extrudeuse. Le calcul du taux de remplissage des réacteurs et des débits en régime permanent est fondé sur les deux hypothèses suivantes :

1. En régime permanent et en l'absence de dégazage, tous les débits nets vers l'aval sortant de chacun des réacteurs sont égaux à F_0 .
2. Dans un réacteur partiellement rempli, la pression est égale à la pression atmosphérique (P_0). Si la pression dans un réacteur est supérieure à P_0 , alors ce réacteur est nécessairement entièrement rempli.

Soit un élément restrictif représenté par un réacteur i . Le détail du schéma d'écoulement est présenté sur la Figure 49.

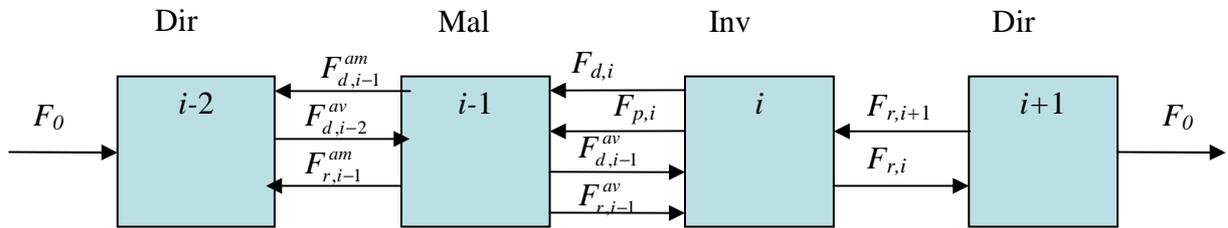


Figure 49. Modèle d'écoulement au voisinage d'un élément restrictif précédé d'un bloc malaxeur

On montre que pour que l'écoulement vers l'aval soit possible, la pression dans le réacteur $i+1$ doit être inférieure à la pression dans le réacteur i .

En effet, en régime permanent, le débit net vers l'aval sortant du réacteur i et allant dans le réacteur $i+1$ est positif et égal à F_0 . On a donc :

$$F_{r,i} - F_{r,i+1} = F_0 \quad (83)$$

où $F_{r,i}$ ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) est le débit de contre-pression orienté du réacteur i vers le réacteur $i+1$ et $F_{r,i+1}$ ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) est le débit de contre-pression orienté du réacteur $i+1$ vers le réacteur i .

En remplaçant les débits considérés par leurs expressions (cf. Tableau 3) nous obtenons :

$$\frac{K_{r,i}}{\eta_i} (P_i - P_{i+1}) - \frac{K_{r,i+1}}{\eta_{i+1}} (P_{i+1} - P_i) = F_0 \quad (84)$$

ce qui équivaut à :

$$(P_i - P_{i+1}) \left(\frac{K_{r,i}}{\eta_i} + \frac{K_{r,i+1}}{\eta_{i+1}} \right) = F_0 \quad (85)$$

Et par conséquent,

$$P_i - P_{i+1} = \frac{F_0}{\frac{K_{r,i}}{\eta_i} + \frac{K_{r,i+1}}{\eta_{i+1}}} \quad (86)$$

Donc

$$P_i - P_{i+1} > 0 \quad (87)$$

et

$$P_i > P_{i+1} \quad (88)$$

Par conséquent, la pression dans le réacteur i est forcément supérieure à P_0 et le réacteur i est entièrement rempli.

L'élément de vis ($i+1$) suivant l'élément restrictif est supposé partiellement rempli. Cette hypothèse s'appuie sur les observations expérimentales de Carneiro et al. (1999). La pression dans le réacteur $i+1$ est donc supposée égale à P_0 . Ceci va nous permettre de calculer la pression dans le réacteur i .

En remplaçant P_{i+1} par P_0 on a :

$$\frac{K_{r,i}}{\eta_i}(P_i - P_0) - \frac{K_{r,i+1}}{\eta_{i+1}}(P_0 - P_i) = F_0 \quad (89)$$

Par conséquent :

$$P_i = P_0 + \frac{F_0}{\frac{K_{r,i}}{\eta_i} + \frac{K_{r,i+1}}{\eta_{i+1}}} \quad (90)$$

Remarque : si l'on introduit au niveau du réacteur $i+1$ une subdivision des flux vers l'aval et vers l'amont, on ne peut plus calculer directement la pression dans le réacteur i , car celle-ci fait intervenir le taux de remplissage du réacteur $i+1$ qui n'est pas connu a priori. On néglige donc tout débit de cisaillement orienté vers l'amont au niveau des éléments suivant les éléments restrictifs.⁸

Connaissant la pression dans le réacteur i , nous allons à présent calculer le taux de remplissage et la pression dans le réacteur $i-1$.

Nous commençons par supposer que le réacteur $i-1$ est partiellement rempli. Dans ce cas, sa pression est égale à P_0 . Or nous avons en régime permanent :

⁸ Dans le cas où deux éléments restrictifs se suivent, on considère ici dans le modèle qu'ils constituent à eux deux un unique élément restrictif et ils sont représentés par un seul réacteur. Ce peut être le cas par exemple si un contre-filet est suivi d'un bloc malaxeur.

$$F_{d,i-1}^{av} + F_{r,i-1}^{av} - F_{d,i} - F_{p,i} = F_0 \quad (91)$$

où $F_{d,i-1}^{av}$ et $F_{r,i-1}^{av}$ ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) sont respectivement le débit de cisaillement et le débit de contre-pression du réacteur $i-1$ vers le réacteur i , $F_{d,i}$ ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) est le débit de cisaillement du réacteur i vers le réacteur $i-1$ et $F_{p,i}$ ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) est le débit de Poiseuille au niveau de la jonction vis directe/vis inverse.

En remplaçant les débits par leurs expressions l'équation (91) devient :

$$x_{av,i-1} K_{d,i-1} NV_{i-1} y_{i-1} + x_{am,i-1} \frac{K_{r,i-1}}{\eta_{i-1}} (P_0 - P_i) - K_{d,i} NV_i - \frac{K_{p,i}}{\eta_i} (P_i - P_0) = F_0 \quad (92)$$

ce qui équivaut à :

$$x_{av,i-1} K_{d,i-1} NV_{i-1} y_{i-1} = F_0 + K_{d,i} NV_i + (P_i - P_0) \left(\frac{K_{p,i}}{\eta_i} + x_{am,i-1} \frac{K_{r,i-1}}{\eta_{i-1}} \right) \quad (93)$$

On en déduit le taux de remplissage du réacteur $i-1$:

$$y_{i-1} = \frac{F_0 + K_{d,i} NV_i + (P_i - P_0) \left(\frac{K_{p,i}}{\eta_i} + x_{am,i-1} \frac{K_{r,i-1}}{\eta_{i-1}} \right)}{x_{av,i-1} K_{d,i-1} NV_{i-1}} \quad (94)$$

- Si l'on obtient une valeur de y_{i-1} supérieure ou égale à 1, c'est que l'hypothèse d'un réacteur partiellement rempli est fautive. Dans ce cas, on a : $y_{i-1} = 1$ et $P_i > P_0$ et par conséquent :

$$x_{av,i-1} K_{d,i-1} NV_{i-1} + x_{am,i-1} \frac{K_{r,i-1}}{\eta_{i-1}} (P_{i-1} - P_i) - K_{d,i} NV_i - \frac{K_{p,i}}{\eta_i} (P_i - P_{i-1}) = F_0 \quad (95)$$

Donc

$$(P_{i-1} - P_i) \left(x_{am,i-1} \frac{K_{r,i-1}}{\eta_{i-1}} + \frac{K_{p,i}}{\eta_i} \right) = F_0 - x_{av,i-1} K_{d,i-1} NV_{i-1} + K_{d,i} NV_i \quad (96)$$

On en déduit la pression dans le réacteur $i-1$:

$$P_{i-1} = P_i + \frac{F_0 - x_{av,i-1}K_{d,i-1}NV_{i-1} + K_{d,i}NV_i}{x_{am,i-1} \frac{K_{r,i-1}}{\eta_{i-1}} + \frac{K_{p,i}}{\eta_i}} \quad (97)$$

- Si au contraire $y_{i-1} < 1$, l'hypothèse d'un réacteur partiellement rempli était valable. La pression dans le réacteur $i-1$ est alors égale à P_0 .

Connaissant alors la pression et le taux de remplissage dans le réacteur $i-1$, on utilise le même raisonnement pour déterminer la pression et le taux de remplissage dans le réacteur $i-2$, et ainsi de suite jusqu'à atteindre l'élément restrictif précédent (ou le premier élément du profil, si celui-ci ne comporte qu'un élément restrictif ou bien si l'élément restrictif considéré était le premier du profil).

La même méthode de calcul est utilisée pour tous les éléments restrictifs du profil. La partie du profil de vis comprise entre le dernier élément de vis restrictif et la filière constitue un cas particulier. Le taux de remplissage du $n^{\text{ième}}$ réacteur situé juste avant la filière est égal à 1, et sa pression supérieure à P_0 , sans quoi l'écoulement de sortie est nul. La pression dans le $n^{\text{ième}}$ réacteur est donc calculée ainsi :

$$P_n = P_0 + \frac{\eta_n F_0}{K_{fp}} \quad (98)$$

où P_n (Pa) est la pression dans le dernier réacteur et K_{fp} est la caractéristique géométrique de la filière.

Connaissant P_n , on procède comme décrit précédemment pour calculer le remplissage et les pressions dans les éléments de vis précédents jusqu'à atteindre un élément restrictif.

La méthode que nous venons de présenter permet un calcul rapide du remplissage des réacteurs et des débits en régime permanent. Ayant calculé les taux de remplissage et les débits de matière pour la totalité du profil, on calcule ensuite pour chaque réacteur i :

- le débit net du réacteur i vers le réacteur $i+1$, noté $Q_{out,i}$;
- le débit net entrant dans le réacteur i et provenant du réacteur $i+1$, noté $Q_{in,i}$.

Les expressions de ces débits sont portées dans le Tableau 4.

Tableau 4. Expression des débits nets sortant et entrant pour les différents réacteurs du profil

Type d'élément représenté par le réacteur i	Débit net sortant du réacteur i ($Q_{out,i}$)	Type d'élément représenté par le réacteur $i+1$	Débit net entrant dans le réacteur i ($Q_{in,i}$)
Vis à pas direct ($1 \leq i < n$)	$Q_{out,i} = F_{d,i}$	Pas direct	$Q_{in,i} = F_{r,i+1}$
		Malaxeur	$Q_{in,i} = F_{d,i+1}^{am} + F_{r,i+1}^{am}$
		Pas inverse	$Q_{in,i} = F_{d,i+1} + F_{p,i+1}$
Vis à pas inverse ($1 < i < n$)	$Q_{out,i} = F_{r,i}$	Pas direct	$Q_{in,i} = F_{r,i+1}$
Malaxeur ($1 < i < n$)	$Q_{out,i} = F_{d,i}^{av} + F_{r,i}^{av}$	Pas direct	$Q_{in,i} = F_{r,i+1}$
		Pas inverse	$Q_{in,i} = F_{d,i+1} + F_{p,i+1}$
Élément précédant la filière ($i=n$)	$Q_{out,i} = F_{fp}$	Filière	$Q_{in,i} = 0$

II.2.2.3. Écoulement dans la filière

Le temps de séjour moyen dans la filière est ici calculé comme étant le rapport du volume libre de la filière sur le débit volumique d'alimentation.

Le débit volumique dans la filière est fonction de la géométrie de la filière, de la chute de pression occasionnée par le passage dans la filière et de la viscosité du matériau dans la filière.

$$F_{fp} = K_{fp} \frac{\Delta P}{\eta} \quad (99)$$

où F_{fp} ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) est le débit volumique dans la filière, ΔP (Pa) est la chute de pression et η (Pa.s) la viscosité du matériau dans la filière.

II.2.3. Modèle thermique

II.2.3.1. Calcul de la température matière dans les réacteurs

Un bilan énergétique est effectué pour chaque réacteur, suivant la méthode décrite en I.3.3.3.e. Les termes considérés pour l'établissement de ce bilan sont la génération de chaleur par dissipation visqueuse et les transferts par conduction et convection.

Pour les réactions étudiées dans le cadre de cette thèse, la chaleur consommée ou générée par la réaction n'est pas intégrée dans le calcul, faute de connaissance disponible sur le sujet. Dans le cas d'une réaction d'oxydation d'un biopolymère en présence de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), une réaction de décomposition du H_2O_2 est susceptible de se produire. Or il s'agit d'une réaction exothermique (Tolvanen et al. (2009)). Cependant, si l'on s'intéresse à la totalité du procédé d'extrusion réactive, les réactions chimiques sont accompagnées de changements de phase des biopolymères tels que la fusion, qui est un processus endothermique. Il apparaît donc difficile de fixer une valeur de puissance thermique générée ou consommée du fait des modifications physico-chimiques du matériau, car celles-ci regroupent en fait plusieurs phénomènes distincts dont les contributions dans le bilan thermique sont difficiles à estimer⁹.

En régime permanent, la vitesse de variation de la quantité de chaleur au sein d'un réacteur est nulle. Pour le premier RCPA du système ($i=1$) le bilan énergétique s'exprime donc ainsi :

$$0 = \rho F_0 C_p T_{amb} + \rho Q_{in,i} C_p T_{i+1} - \rho Q_{out,i} C_p T_i + U_f y_i S_{fm} (T_i^f - T_i) + y_i q_i^{cis} \quad (100)$$

où ρ ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$) est la masse volumique du matériau, F_0 ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) est le débit volumique d'alimentation, C_p ($\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) est la capacité calorifique du matériau (supposée constante), T_{amb} (K) est la température ambiante, T_i (K) est la température matière dans le réacteur i , U_f ($\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$) est le coefficient de transfert de chaleur matière/fourreau, S_{fm} (m^2) est la surface de contact fourreau/matière, y_i (-) est le taux de remplissage du réacteur i et q_i^{cis} (W) est la puissance générée par dissipation visqueuse dans le réacteur i .

⁹ Des études expérimentales complémentaires par analyse enthalpique différentielle, par exemple, pourraient permettre d'affiner le modèle sur ce point.

Pour un réacteur i tel que $1 < i \leq n$ nous avons :

$$0 = \rho Q_{out,i-1} C_p T_{i-1} + \rho Q_{in,i} C_p T_{i+1} - \rho Q_{in,i-1} C_p T_i - \rho Q_{out,i} C_p T_i + U_f y_i S_{fm} (T_i^f - T_i) + y_i q_i^{cis} \quad (101)$$

Or en régime permanent, les débits nets vers l'aval sont égaux au débit d'alimentation F_0 :

$$F_0 = Q_{out,i-1} - Q_{in,i-1} = Q_{out,i} - Q_{in,i} \quad (102)$$

En remplaçant $Q_{out,i}$ dans l'équation (100) nous obtenons pour $i=1$:

$$0 = \rho F_0 C_p T_{amb} + \rho Q_{in,i} C_p T_{i+1} - \rho [F_0 + Q_{in,i}] C_p T_i + U_f y_i S_{fm} (T_i^f - T_i) + y_i q_i^{cis} \quad (103)$$

ce qui équivaut à :

$$0 = \rho F_0 C_p (T_{amb} - T_i) + \rho Q_{in,i} C_p (T_{i+1} - T_i) + U_f y_i S_{fm} (T_i^f - T_i) + y_i q_i^{cis} \quad (104)$$

En remplaçant $Q_{in,i-1}$ et $Q_{out,i}$ dans l'équation (101) nous obtenons pour i tel que $1 < i \leq n$:

$$0 = \rho Q_{out,i-1} C_p T_{i-1} + \rho Q_{in,i} C_p T_{i+1} - \rho [Q_{out,i-1} - F_0] C_p T_i - \rho [F_0 + Q_{in,i}] C_p T_i + U_f y_i S_{fm} (T_i^f - T_i) + y_i q_i^{cis} \quad (105)$$

ce qui équivaut à :

$$0 = \rho Q_{out,i-1} C_p (T_{i-1} - T_i) + \rho Q_{in,i} C_p (T_{i+1} - T_i) + U_f y_i S_{fm} (T_i^f - T_i) + y_i q_i^{cis} \quad (106)$$

C'est ainsi que la température moyenne dans chacun des RCPA en régime permanent peut être calculée à partir de la connaissance des taux de remplissage et des débits.

Au cours d'un procédé de traitement d'un matériau polymère par extrusion, la viscosité est susceptible de varier avec la température, la vitesse de cisaillement ainsi qu'avec l'avancement de la réaction visée, notamment lorsque celle-ci se traduit par des processus de polymérisation ou de dépolymérisation. C'est le cas de la réaction d'oxydation qui se traduit généralement par une dépolymérisation partielle des macromolécules. Par conséquent, le calcul de l'évolution de la viscosité du matériau le long du profil de vis doit être couplé au calcul de l'avancement de la réaction. La méthode utilisée pour ce couplage sera traitée ultérieurement, dans la présentation du modèle réactionnel.

II.2.3.2. Calcul de l'EMS et de l'ETS

L'EMS (ou énergie mécanique spécifique) correspond à la puissance mécanique fournie au produit divisée par le débit massique. Or, nous avons vu en I.2.2.5 que l'énergie mécanique fournie par le moteur permet la mise en pression du matériau et est partiellement convertie en chaleur par dissipation visqueuse. Dans notre modèle, nous proposons un calcul de l'EMS à partir des puissances générées par dissipation visqueuse dans chacun des réacteurs, et de la pression matière atteinte au niveau de la filière.

$$EMS = \sum_{i=1}^n \left(\frac{y_i q_i^{cis}}{\rho F_0} \right) + \frac{P_{fil}}{\rho} \quad (107)$$

où q_i^{cis} (W) est la puissance générée par dissipation visqueuse dans le réacteur i , P_{fil} (Pa) est la pression matière en amont de la filière (qui correspond dans notre modèle à la pression dans le $n^{ième}$ réacteur, P_n) et F_0 ($m^3.s^{-1}$) est le débit volumique d'alimentation.

L'ETS (ou énergie thermique spécifique) correspond à la puissance d'origine thermique fournie au produit divisée par le débit massique. En supposant que l'énergie d'origine thermique fournie au matériau est essentiellement utilisée pour réchauffer celui-ci, nous estimons l'ETS par la relation suivante :

$$ETS = C_p \Delta T - \sum_{i=1}^n \left(\frac{y_i q_i^{cis}}{\rho F_0} \right) \quad (108)$$

où ΔT (K) est la différence de température entre l'entrée et la sortie de l'extrudeuse.

Dans les procédés d'extrusion de produits agroalimentaires, Della Valle et al. (1989) (d'après Tara (2005)) ont montré que le rapport des énergies thermique et mécanique varie de 15 à 2. Le rapport le moins élevé correspond aux taux d'humidité les plus importants.

Le modèle d'écoulement et le modèle thermique doivent être couplés à un modèle réactionnel dès lors que nous nous intéressons à des procédés d'extrusion réactive. Le modèle réactionnel, ou rhéo-cinétique (puisque phénomènes rhéologiques et thermiques peuvent être couplés) dépend alors de la (ou des) réaction(s) considérée(s). Dans le cadre de cette thèse, nous allons utiliser deux exemples de réactions pour la validation du modèle complet d'extrusion réactive. Le premier exemple est celui de la cationisation de l'amidon, pour lequel un modèle cinétique a été proposé et validé à l'aide de données expérimentales par Tara (2005). Ce modèle cinétique, relativement simple, permet de calculer l'avancement de la réaction en fonction du temps de séjour et de la température le long des vis. Il n'y a pas de couplage entre

comportement rhéologique et avancement de la réaction. Les résultats de simulation obtenus en utilisant le modèle cinétique de cationisation dans le logiciel Ludovic se sont avérés proches des résultats expérimentaux. Les résultats des études menées sur la réaction de cationisation de l'amidon par extrusion réactive ont permis de fournir un modèle cinétique et un modèle rhéologique, un jeu de données expérimentales dans une large gamme de conditions opératoires et sur des extrudeuses de différentes tailles, ainsi que des résultats de simulation obtenus grâce à un outil de calcul fondé sur une approche de type mécanique des fluides simplifiée. L'ensemble de ces informations constitue donc un bon terrain d'étude pour tester la validité de notre approche. Nous allons simplement reprendre le modèle cinétique utilisé par Tara (2005) dans le but de vérifier que les résultats obtenus avec notre modèle reflètent les résultats expérimentaux décrits dans la littérature pour cette réaction.

Le second exemple est celui des réactions d'oxydation de divers polysaccharides, étudiées au CVG. Pour ces réactions nous avons été amenés à développer un modèle rhéo-cinétique que nous allons présenter en détail.

II.2.4. Modèle réactionnel : exemple de la cationisation de l'amidon

Ayoub (2004) a proposé un modèle cinétique pour la réaction de cationisation de l'amidon. Ce modèle a été mis en œuvre par Tara (2005) dans le logiciel Ludovic, (outil dont le principe a été présenté en I.3.1.2.b.).

II.2.4.1. Modèle cinétique de la réaction de cationisation de l'amidon

La réaction de cationisation de l'amidon consiste en une substitution des groupements hydroxyles de l'amidon par un groupement cationique. La réaction de cationisation peut s'écrire ainsi (Tara (2005)) :



où A représente un groupement hydroxyle (-OH) libre de l'amidon, C représente le réactif utilisé (QUAB[®] 151¹⁰ ou QUAB[®] 188¹¹) et D représente un groupement cationique. La constante de vitesse de la réaction est notée k_{cat} .

La vitesse de disparition des hydroxyles libres (v_A) est égale à la vitesse de disparition du réactif et à celle de la formation de l'amidon cationique :

$$v_A = -\frac{d[A]_t}{dt} = -\frac{d[C]_t}{dt} = \frac{d[D]_t}{dt} = k_{cat} [A]_t [C]_t \quad (110)$$

où $[A]_t$ est la concentration en groupements hydroxyles libres à l'instant t , $[C]_t$ est la concentration en réactif QUAB[®] à l'instant t et $[D]_t$ est la concentration en groupements cationiques à l'instant t .

Tara (2005) résout cette équation différentielle afin d'obtenir une loi donnant la concentration en groupements hydroxyles libres en fonction du temps, mais cela n'est pas utile dans notre modèle puisque nous utilisons des réacteurs continus parfaitement agités en régime permanent. Or en régime permanent, la concentration en espèces présentes dans un RCPA est constante. Elle n'est pas déterminée uniquement par la vitesse d'avancement de la réaction dans le réacteur considéré, mais également par les entrées et sorties de matière via les débits de matière circulant entre les RCPA.

L'amidon est un polymère d'unités anhydroglucose comprenant chacune trois groupements hydroxyles libres. Dans les réactions de modification chimique de l'amidon, le degré de substitution de l'amidon est défini comme étant la moyenne du nombre de groupements hydroxyles modifiés chimiquement par unité anhydroglucose. Dans le cas de la réaction de cationisation de l'amidon, le degré de substitution de l'amidon est donc la moyenne du nombre de groupements cationiques greffés par unité anhydroglucose. Le degré de substitution théorique, noté DS_{th} , correspond au degré de substitution de l'amidon dans le cas où toutes les molécules de réactif introduites initialement sont greffées sur des groupements hydroxyles libres de l'amidon. Il s'exprime ainsi :

$$DS_{th} = 3 \frac{[C]_0}{[A]_0} \quad (111)$$

où $[C]_0$ est la teneur initiale en réactif et $[A]_0$ la teneur initiale en groupements hydroxyles libres.

Le degré de substitution réel est défini par :

¹⁰ Nom commercial du chlorure de 2,3-époxypropyltriméthylammonium

¹¹ Nom commercial du 3-chloro-2-hydroxypropyltriméthylammonium

$$DS = 3 \frac{[A]_0 - [A]_t}{[A]_0} \quad (112)$$

Les valeurs des constantes cinétiques utilisées pour les simulations à l'aide du logiciel Ludovic sont déterminées expérimentalement dans un micro-compounder de laboratoire. Trois températures sont testées : 100°C, 120°C et 140°C.

Les données expérimentales montrent que la constante k_{cat} suit une loi d'Arrhenius :

$$k_{cat} = k_{cat0} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (113)$$

où k_{cat0} est le facteur préexponentiel, E_a est l'énergie d'activation, T est la température et R est la constante des gaz parfaits.

Les valeurs des paramètres cinétiques obtenues sont portées dans le Tableau 5.

Tableau 5. Valeurs des paramètres cinétiques obtenues expérimentalement (Tara (2005))

Réactif utilisé	k_{cat0} (L.mol ⁻¹ .min ⁻¹)	E_a (J.mol ⁻¹)
QUAB [®] 151	8.1	11310
QUAB [®] 188	10.5	10221

En réalité, tout le réactif n'est pas utilisé pour la réaction de cationisation. En réalisant des réactions de cationisation au laboratoire, Ayoub (2004) a observé que la valeur asymptotique du degré de substitution dans un micro-compounder de laboratoire tend à augmenter avec la température à laquelle la réaction est conduite. Ce phénomène est attribué à la présence de réactions parasites de dégradation du réactif, limitant l'efficacité de la réaction (Tara (2005)). La dégradation du réactif serait donc favorisée par rapport à la réaction de cationisation lorsque la température est plus faible.

L'augmentation de la température du milieu tend d'une part à faire augmenter la vitesse de diffusion des molécules par mouvement brownien et d'autre part à faire diminuer la viscosité, ce qui favorise le mélange par convection. Ces deux effets, qui contribuent à favoriser la mise en contact des réactifs, peuvent expliquer l'augmentation de l'efficacité de la réaction avec la température. C'est probablement ce que suggèrent Berzin et al. (2007a) en évoquant l'hypothèse d'une limitation de l'efficacité de la réaction liée à la « diffusion » du réactif vers les groupements hydroxyles libres de l'amidon.

Afin de prendre en compte ces phénomènes dans le modèle cinétique, Tara (2005) introduit un paramètre (noté χ) dans la relation entre l'efficacité réactionnelle, le degré de substitution et le degré de substitution théorique. La valeur du paramètre χ est fonction de la température,

du type de réactif utilisé et du degré de substitution théorique. Les valeurs de ce paramètre χ ont été estimées expérimentalement par Ayoub (2004). Les abaques obtenus expérimentalement, donnant les valeurs de χ en fonction de la température et de la teneur initiale en réactif sont fournis au logiciel Ludovic pour le calcul de l'avancement de la réaction.

II.2.4.2. Loi de comportement rhéologique de l'amidon

Aucun effet significatif de la réaction de cationisation sur le comportement rhéologique de l'amidon n'est constaté par Tara (2005). La cinétique réactionnelle ne sera donc pas couplée avec la loi de comportement rhéologique dans la simulation.

L'étude expérimentale menée par Tara (2005) montre que les paramètres ayant un effet sur la viscosité sont la température, la teneur en eau et la vitesse de cisaillement. La loi de viscosité suivante est proposée :

$$\eta = K_0 \exp \left[m_0 \left(\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) + \beta(EMS - EMS_0) + \gamma(MC - MC_0) \right) \right] \dot{\gamma}^{m-1} \quad (114)$$

où η (Pa.s) est la viscosité de l'amidon extrudé, m_0 est l'indice de pseudoplasticité, K_0 (Pa.s ^{m_0}) est l'indice de consistance, E_a (J.mol⁻¹) est l'énergie d'activation, R (J.mol⁻¹.K⁻¹) est la constante des gaz parfaits, T (K) est la température et T_0 (K) la température de référence, EMS (Wh.kg⁻¹) est l'énergie mécanique spécifique et EMS_0 (Wh.kg⁻¹) l'énergie mécanique spécifique de référence, MC (-) est la teneur en eau (fraction massique comprise entre 0 et 1) et MC_0 (-) la teneur en eau de référence, β et γ sont des facteurs de sensibilité.

Les valeurs obtenues pour les paramètres de cette loi de comportement rhéologique sont portées dans le Tableau 6.

Tableau 6. Valeurs des paramètres de la loi de comportement rhéologique de l'amidon (Tara (2005))

Paramètre	Valeur
K_0	1920
m_0	0.53
T_0	363
EMS_0	325
MC_0	0.4
E_a/R	5286
β	-0.0028
γ	-10.9

II.2.4.3. Intégration du modèle de cationisation dans le modèle d'extrusion réactive

Nous nous proposons ici d'intégrer le modèle cinétique de la réaction de cationisation de l'amidon dans notre modèle d'extrusion réactive. Nous ne procédons pas exactement de la même manière que Tara (2005) pour calculer l'avancement de la réaction le long des vis. Afin de prendre en compte les phénomènes limitatifs liés à la dégradation du réactif, au lieu d'utiliser le paramètre χ (défini en II.2.4.1), nous introduisons dans le modèle cinétique une seconde réaction parallèle à la réaction de cationisation. Cette seconde réaction consiste en une dégradation du réactif qui ne peut alors pas être utilisé pour la cationisation. Le modèle cinétique que nous utilisons s'écrit donc ainsi :



où A est un groupement hydroxyle libre de l'amidon, C est le réactif QUAB[®] et D est un groupement cationique.



où E est le produit de dégradation du réactif.

Nous affectons une valeur fixe à la constante cinétique $k_{dég}$. Pour la constante cinétique k_{cat} , nous utilisons les valeurs de la loi obtenus par Ayoub (2004) au laboratoire, que nous

multiplions par un facteur d'efficacité en fonction de la température. Ce paramètre d'efficacité est estimé d'après les valeurs prises par le paramètre χ dans les travaux d'Ayoub (2004).

Ainsi, lorsque la température augmente, le rapport $k_{cat}/k_{dég}$ augmente et la cationisation est favorisée par rapport à la dégradation du réactif. Cette méthode permet de rendre compte de l'augmentation de l'efficacité de la réaction lorsque la température augmente et facilite le calcul de l'avancement de la réaction dans notre modèle de cascade de réacteurs continus parfaitement agités avec reflux.

Soient $[A]_i$ et $[C]_i$ les concentrations en groupements hydroxyles et en réactif QUAB[®] respectivement dans le réacteur i . Le bilan matière en groupements hydroxyles et en réactif QUAB[®] dans un réacteur i de notre modèle est donné par les équations (117) et (118) respectivement.

$$\frac{d[A]_i}{dt} = -k_{cat} [A]_i [C]_i + \frac{1}{y_i V_i} [\mathcal{Q}_{out,i-1} [A]_{i-1} + \mathcal{Q}_{in,i} [A]_{i+1} - (\mathcal{Q}_{out,i} + \mathcal{Q}_{in,i-1}) [A]_i] \quad (117)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[C]_i}{dt} = & -k_{cat} [A]_i [C]_i - k_{dég} [C]_i \\ & + \frac{1}{y_i V_i} [\mathcal{Q}_{out,i-1} [C]_{i-1} + \mathcal{Q}_{in,i} [C]_{i+1} - (\mathcal{Q}_{out,i} + \mathcal{Q}_{in,i-1}) [C]_i] \end{aligned} \quad (118)$$

En posant $X = \{x_1, \dots, x_{2n}\} = \{[A]_1, \dots, [A]_i, \dots, [A]_n, [C]_1, \dots, [C]_i, \dots, [C]_n\}$, le système à résoudre est le suivant :

$$\left\{ \begin{array}{l}
 0 = -k_{cat} x_1 x_{n+1} + \frac{Q_{in,1}}{y_1 V_1} x_2 + \frac{F_0}{y_1 V_1} [A]_0 - \frac{Q_{out,1}}{y_1 V_1} x_1 \\
 \forall i \in \{2, \dots, n-1\}, 0 = -k_{cat} x_i x_{n+i} + \frac{Q_{out,i-1}}{y_i V_i} x_{i-1} - \frac{Q_{in,i-1} + Q_{out,i}}{y_i V_i} x_i + \frac{Q_{in,i}}{y_i V_i} x_{i+1} \\
 0 = -k_{cat} x_n x_{2n} + \frac{Q_{out,n-1}}{y_n V_n} x_{n-1} - \frac{Q_{in,n-1} + Q_{out,n}}{y_n V_n} x_n \\
 0 = -k_{cat} x_1 x_{n+1} - k_{deg} x_{n+1} + \frac{Q_{in,1}}{y_1 V_1} x_{n+2} + \frac{F_0}{y_1 V_1} [C]_0 - \frac{Q_{out,1}}{y_1 V_1} x_{n+1} \\
 \forall i \in \{2, \dots, n-1\}, 0 = -k_{cat} x_i x_{n+i} - k_{deg} x_{n+i} + \frac{Q_{out,i-1}}{y_i V_i} x_{n+i-1} - \frac{Q_{in,i-1} + Q_{out,i}}{y_i V_i} x_{n+i} + \frac{Q_{in,i}}{y_i V_i} x_{n+i+1} \\
 0 = -k_{cat} x_n x_{2n} - k_{deg} x_{2n} + \frac{Q_{out,n-1}}{y_n V_n} x_{2n-1} - \frac{Q_{in,n-1} + Q_{out,n}}{y_n V_n} x_{2n}
 \end{array} \right. \quad (119)$$

La loi de comportement rhéologique présentée en II.2.4.2 est intégrée telle quelle dans notre modèle, ce qui nous permet d'estimer la viscosité du matériau dans un réacteur i en fonction de la température matière dans ce réacteur et de la vitesse de cisaillement:

$$\eta_i = K \exp \left[m_0 \left(\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_i} - \frac{1}{T_0} \right) + \beta (EMS - EMS_0) + \gamma (MC - MC_0) \right) \right] \dot{\gamma}^{n-1} \quad (120)$$

II.2.5. Modèle réactionnel : exemple de l'oxydation de polysaccharides

II.2.5.1. Introduction

Les réactions mises en jeu lors de l'oxydation des polysaccharides par extrusion réactive sont nombreuses et complexes. Les schémas réactionnels ne sont pas clairement élucidés et sont susceptibles de varier avec les conditions dans lesquelles la réaction est conduite (Tolvanen et al. (2009)). Dans le cadre de cette thèse, l'objectif n'est pas de décrire les mécanismes réactionnels détaillés à l'échelle moléculaire, mais d'élaborer un modèle simple permettant d'estimer l'effet des conditions opératoires sur le niveau de transformation du produit final. L'analyse des résultats portés dans la littérature sur l'oxydation de l'amidon en présence de peroxyde d'hydrogène a montré que :

- L'agent oxydant peut intervenir en réalisant soit une coupure oxydante des liaisons glycosidiques, soit l'oxydation de fonctions hydroxyles (Parovuori et al. (1995)).
- Bien que les relations entre la formation des fonctions carbonyles et carboxyles ne soient pas clairement élucidées, il est probable que l'oxydation des fonctions hydroxyles conduise d'abord à la formation de carbonyles, qui peuvent être ensuite oxydés en carboxyles (Tolvanen et al. (2009)).
- L'efficacité du processus global est donc représentée par les teneurs en carbonyles et carboxyles et par le degré de polymérisation.
- Dans le cas où l'oxydant est le peroxyde d'hydrogène, une réaction parallèle de décomposition de H_2O_2 peut se produire, produisant de l'eau et du dioxygène gazeux (Tolvanen et al. (2009)).
- L'effet du cisaillement exercé lors du passage dans l'extrudeuse renforce l'efficacité de la réaction par dégradation mécanique du polymère. La dépolymérisation et l'augmentation de la teneur en carbonyles et carboxyles se produisent en l'absence de l'agent oxydant par effet thermomécanique (Wing et Willett (1997)).

Dans notre modèle, nous devons prendre en compte deux aspects pour la modélisation des transformations physico-chimiques du matériau au cours de l'oxydation :

1/ Modélisation de la cinétique réactionnelle, permettant de décrire l'évolution de la composition du milieu réactionnel le long des vis (consommation de l'agent oxydant, formation de groupements carbonyles et carboxyles, dépolymérisation) ;

2/ Description de l'évolution de la viscosité du matériau en fonction de la masse moléculaire moyenne du biopolymère. Le calcul de l'évolution de la viscosité du matériau est nécessaire pour le couplage des phénomènes relatifs aux écoulements, à la thermique et à la réaction.

II.2.5.2. Modélisation de la cinétique réactionnelle

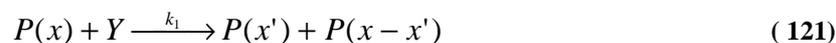
La modélisation de la cinétique réactionnelle nécessite d'identifier les principales réactions mises en jeu au cours du traitement. Dans le cas de la réaction d'oxydation de biopolymères par extrusion réactive, on peut identifier quatre phénomènes ou réactions contribuant à la transformation physico-chimique du matériau :

1. Oxydation « dépolymérisante » ;
2. Oxydation « non dépolymérisante » ;
3. Dégradation thermomécanique ;
4. Inactivation de l'agent oxydant.

II.2.5.2.a. Description des réactions

1. Oxydation dépolymérisante

Au cours de l'oxydation, une partie des molécules d'oxydant consommées donne lieu à des coupures oxydantes des chaînes de polymères, contribuant à une diminution de la masse moléculaire moyenne du matériau. Chaque coupure oxydante donne naissance à une chaîne supplémentaire. La dégradation chimique du polymère (P) sous l'effet de la réaction avec l'oxydant (Y) peut être décrite comme la scission d'une chaîne de masse molaire x en deux chaînes de masses molaires x' et $x-x'$.



où k_1 est la constante de vitesse de la réaction d'oxydation dépolymérisante.

2. Oxydation non dépolymérisante

Par ailleurs, une partie des molécules d'oxydant consommées réagit avec le polymère sans pour autant provoquer de scission des chaînes macromoléculaires. Ces molécules d'oxydant ne contribuent qu'à l'enrichissement du polymère en groupements carboxyles et carbonyles, qui viennent se substituer à des groupements hydroxyles. L'évolution de la distribution des

masses moléculaires peut être considérée comme négligeable lors d'une simple substitution d'un groupement hydroxyle.



3. Dégradation thermomécanique

Le traitement thermomécanique que représente le passage dans l'extrudeuse est susceptible de produire une dépolymérisation partielle des macromolécules. La dégradation des polysaccharides au cours d'un procédé d'extrusion peut être causée par la chaleur (dégradation thermique) comme par les contraintes de cisaillement (dégradation mécanique). Le biopolymère le plus étudié dans ce domaine est l'amidon. La dégradation des macromolécules d'amidon est quantifiée par la mesure de la diminution de la viscosité intrinsèque du polymère lors du traitement thermomécanique. Plusieurs modèles ont été proposés pour relier la diminution de la viscosité intrinsèque aux paramètres opératoires lors d'un procédé d'extrusion. Diosady et al. (1985) ont relié la diminution de la viscosité intrinsèque à l'énergie mécanique spécifique. Parker et al. (1990) ont relié la diminution de la viscosité intrinsèque au produit de la contrainte de cisaillement par la durée de traitement. Cependant, les travaux de Grandbois et al. (1999) et Beyer (2000) tendent à montrer que le paramètre clé pour la diminution de la viscosité intrinsèque est la contrainte de cisaillement maximale rencontrée au cours du procédé. En étudiant la dégradation macromoléculaire de l'amidon dans une cellule de cisaillement reproduisant les conditions rencontrées au cours d'un procédé d'extrusion bivis, Van den Einde (2004) a constaté qu'effectivement, dans le cas où la dégradation thermique est négligeable, le niveau de dégradation d'un amidon de maïs waxy à 30 % d'humidité au cours d'un procédé thermomécanique est déterminé par la contrainte de cisaillement maximale τ_{max} rencontrée lors du traitement. Il propose donc le modèle suivant pour décrire la dégradation mécanique des macromolécules d'amidon :

$$X = C_1 \exp(C_2 \tau_{max}) \quad (123)$$

où X est la viscosité intrinsèque relative de l'amidon fondu et τ_{max} la contrainte de cisaillement maximale rencontrée lors du traitement.

De plus, Van den Einde (2004) a montré que la dégradation thermique d'un amidon de maïs à 30 % d'humidité est négligeable pour des températures de traitement inférieures à 110°C. Pour des températures supérieures à 130°C, un effet thermique additionnel sur le niveau de dégradation des macromolécules est clairement observé. Le niveau de dégradation des molécules d'amidon lors d'un traitement thermomécanique peut donc être réduit en diminuant

la contrainte de cisaillement maximale (en réduisant la vitesse de rotation ou en augmentant la profondeur des chenaux de vis). Une augmentation de la teneur en eau conduit à une diminution de la contrainte de cisaillement maximale et donc de la dégradation mécanique des molécules, mais peut accentuer sa dégradation thermique. Le temps de séjour ne joue pas sur le processus de dégradation mécanique des molécules. Il est important de noter que ces résultats s'appliquent à des matériaux à l'état fondu. Tant que le matériau est sous forme solide divisée (dans la zone d'alimentation) les molécules d'amidon ne subissent pas de contraintes de cisaillement significatives et ne sont donc pas dégradées (Colonna et Mercier (1983)).

Les modèles proposés dans la littérature ont été développés spécifiquement pour l'amidon. A priori, ils ne sont donc pas directement transposables à d'autres types de matériaux, même s'il s'agit de polysaccharides d'origine végétale. De plus, les résultats des travaux sur la dégradation macromoléculaire de l'amidon que nous venons de citer ont visé à décrire le niveau de dégradation de l'amidon à l'issue d'un procédé donné, et non une cinétique de dégradation.

Or, nous cherchons ici à élaborer un modèle réactionnel permettant de décrire le processus de dégradation du biopolymère dans l'extrudeuse sous les effets conjoints de l'oxydation et du traitement thermomécanique. Nous proposons de décrire la dégradation thermomécanique du polymère (P) à l'aide de la réaction (124), qui représente la scission d'une chaîne de masse molaire x en deux chaînes de masses molaires x' et $x-x'$ sous l'effet de la contrainte de cisaillement et/ou de la température.



Cette réaction de « dégradation thermomécanique » est régie par une constante cinétique que nous avons nommée k_3 .

Les travaux menés par Van den Einde (2004) ont montré l'importance de la contrainte de cisaillement sur le niveau de dégradation macromoléculaire de l'amidon. Or la contrainte de cisaillement correspond au produit de la vitesse de cisaillement et de la viscosité du matériau. Ainsi, à vitesse de cisaillement égale, une contrainte de cisaillement plus importante traduit une viscosité plus importante du matériau (et donc un degré de polymérisation plus important). Le modèle proposé par Van den Einde (2004) permet donc de rendre compte du fait que les macromolécules sont d'autant plus sujettes à la dégradation que leur masse molaire est élevée.

Afin de prendre en compte ces aspects dans notre modèle, nous proposons d'introduire une dépendance de la constante cinétique k_3 vis-à-vis de la masse molaire (x) et de la vitesse de cisaillement ($\dot{\gamma}$). Ainsi, bien que notre modèle de dégradation thermomécanique ne fasse pas intervenir directement la contrainte de cisaillement, comme c'est le cas dans le modèle de Van der Eende (2004), il prend bien en compte le facteur « taille » des molécules.

La loi retenue pour la constante de vitesse de la réaction de dégradation thermomécanique est la suivante :

$$k_3(x) = k_{30} x^{\lambda_3} (\dot{\gamma})^\zeta \quad (125)$$

où k_{30} est une constante à ajuster, λ_3 est un paramètre permettant de traduire l'importance de l'effet de la masse molaire sur la vitesse de dégradation, $\dot{\gamma}$ (s^{-1}) est la vitesse de cisaillement et ζ est un paramètre à ajuster expérimentalement, permettant de décrire l'importance de l'effet de la vitesse de cisaillement sur la vitesse de dégradation.

La forme de la loi utilisée pour décrire la dépendance de la constante de dégradation vis-à-vis de la vitesse de cisaillement (loi en puissance) permet de rendre compte du fait qu'à vitesse de cisaillement nulle, la constante de dégradation s'annule.

Remarque : nous n'avons pas introduit de dépendance de k_3 vis-à-vis de la température pour le moment. Si nécessaire, le modèle pourrait être affiné sur ce point ultérieurement.

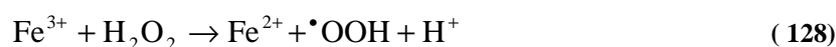
4. Inactivation de l'oxydant

Les molécules d'agent oxydant peuvent potentiellement être soumises à une dégradation sans pour autant réagir avec le biopolymère. Dans le cas où l'oxydant est le peroxyde d'hydrogène, par exemple, on ne peut exclure la possibilité d'une décomposition en dioxygène gazeux et en eau suivant la réaction :



Cette décomposition dépend de la température, de la composition et de la présence d'impuretés (Tolvanen et al. (2009)).

Par ailleurs, le peroxyde d'hydrogène peut former des radicaux hydroxyle, surtout en présence d'un catalyseur (Equations (127) et (128), d'après Tolvanen et al. (2009)).



Les radicaux formés peuvent se recombinaer pour reformer du peroxyde d'hydrogène (Equation (129)) .



Sous le terme de réaction d'« inactivation de l'oxydant », nous regrouperons l'ensemble des réactions parallèles potentielles aboutissant à une consommation de l'agent oxydant sans modification du biopolymère. La constante de vitesse de cette réaction sera nommée k_4 . Nous supposerons que cette réaction suit une cinétique du premier ordre par rapport à l'agent oxydant.

Les quatre réactions que nous venons de présenter permettent de décrire à la fois l'évolution de la teneur en oxydant du milieu réactionnel et la dépolymérisation du biopolymère.

II.2.5.2.b. Calcul de l'évolution de la distribution des masses molaires par la méthode des moments

Les polymères étudiés ici sont des mélanges de molécules de différentes tailles, caractérisés par une distribution des masses molaires. L'évolution de la distribution des masses molaires d'un mélange réactif de polymères subissant une dépolymérisation partielle correspond à un processus de fragmentation, qui peut être modélisé en faisant appel aux équations de bilans de population auxquelles on applique la méthode des moments (Himmelblau et Bischoff (1968) ; McCoy et Wang (1994)). Par rapport aux modèles mathématique fondés uniquement sur des propriétés moyennes (telles que la masse molaire moyenne d'un polymère), les modèles fondés sur des équations intégral-différentielles de bilans de population permettent de décrire l'évolution de la fréquence de distribution d'entités de différentes tailles, et ainsi de suivre l'évolution des entités « parents » et des produits de fragmentation (McCoy et Madras (1997)).

Le matériau est supposé constitué d'un mélange d'un grand nombre de molécules de différentes tailles et dont la masse molaire est considérée comme étant une variable continue, notée x . Soient $p(x,t)$ la distribution des masses moléculaires du polymère considéré et $p(x,t)dx$ la concentration molaire en polymères dont les masses moléculaires sont comprises entre x et $x+dx$ à l'instant t .

Nous posons les hypothèses suivantes :

- Les réactions d'oxydation suivent une loi cinétique du premier ordre par rapport à l'agent oxydant et au polymère (c'est-à-dire une cinétique globale du second ordre). Ce choix est fondé sur l'hypothèse selon laquelle la vitesse de la réaction est

proportionnelle à la probabilité de rencontre entre les deux espèces considérées (le polymère de masse x et l'oxydant)¹² ;

- La dégradation thermomécanique du polymère suit une loi cinétique du premier ordre par rapport au polymère. Cette modification du polymère correspond à un processus de fragmentation des chaînes sous l'effet de la contrainte mécanique. La description de ce processus à l'aide d'une cinétique du premier ordre par rapport au polymère revient à considérer qu'au sein de la population de macromolécules, la vitesse de disparition des chaînes de masse molaire x est proportionnelle à leur fréquence dans le milieu.
- Les scissions de chaînes dues au processus oxydatif sont supposées avoir lieu au hasard (comme proposé par Jellinek (1955)) et les scissions de chaînes dues aux contraintes thermomécaniques en milieu de chaîne ;
- Les constantes de vitesse k_1 , k_2 et k_3 sont des fonctions de la masse molaire x .

$$k_j(x) = \kappa_j x^{\lambda_j} \quad (130)$$

où κ_j est une constante et λ_j est un réel positif. Le cas $\lambda_j=0$ correspond à la situation dans laquelle la vitesse de la réaction considérée ne dépend pas de la taille des molécules. Le cas $\lambda_j=1$ correspond à une relation de proportionnalité entre la vitesse de la réaction et la taille des molécules, pouvant être justifiée par le fait que le nombre de sites susceptibles de réagir est proportionnel au degré de polymérisation (et donc à la masse molaire).

L'équation du bilan de population régissant l'évolution de la distribution des masses molaires dans un réacteur i du modèle global d'extrusion réactive s'écrit alors ainsi :

$$\begin{aligned} \frac{\partial p_i(x,t)}{\partial t} = & -k_1(x)c_{ox,i}(t)p_i(x,t) + 2 \int_x^\infty k_1(x')c_{ox,i}(t)\Omega(x,x')p_i(x',t)dx' \\ & - k_3(x)p_i(x,t) + 2 \int_x^\infty k_3(x')\Omega(x,x')p_i(x',t)dx' \\ & + \frac{1}{y_i V_i} [Q_{out,i-1}p_{i-1}(x,t) + Q_{in,i}p_{i+1}(x,t) - (Q_{out,i} + Q_{in,i-1})p_i(x,t)] \end{aligned} \quad (131)$$

où $p_i(x,t)$ est la concentration molaire en chaînes de masse x à l'instant t dans le réacteur i , $c_{ox,i}(t)$ est la concentration en oxydant à l'instant t dans le réacteur i et $\Omega(x,x')$ est un facteur stoechiométrique permettant de décrire la distribution des produits de la fragmentation d'une chaîne de masse x' en deux chaînes de masses x et $x'-x$ de manière à satisfaire les conditions

¹² Cette hypothèse couramment utilisée correspond à une extension de la théorie cinétique des gaz à d'autres états de la matière pour des réactions bimoléculaires.

de normalisation (Equation (132)) et de symétrie (Equation (133)) (McCoy et Wang (1994)) :

$$\int_0^x \Omega(x, x') dx' = 1 \quad (132)$$

$$\Omega(x, x') = \Omega(x' - x, x') \quad (133)$$

L'expression générale du coefficient stœchiométrique $\Omega(x, x')$ est :

$$\Omega(x, x') = \frac{x^m (x' - x)^m \Gamma(2m + 2)}{\Gamma(m + 1)^2 (x')^{2m+1}} \quad (134)$$

où m est un coefficient indiquant le mode de scission des chaînes (au hasard, en bout de chaîne ou en milieu de chaîne) et Γ est la fonction gamma d'Euler¹³ (McCoy et Wang (1994)).

Dans le cas d'une scission au hasard des chaînes, nous avons : $m=0$ et $\Omega(x, x')=1/x'$.

Dans le cas d'une scission en milieu de chaîne, nous avons : $m \rightarrow \infty$ et $\Omega(x, x')=\delta(x-x'/2)$.

Le $n^{\text{ième}}$ moment de la distribution p des masses moléculaires, noté $p^{(n)}$, est défini par :

$$p^{(n)} = \int_0^{\infty} x^n p(x) dx \quad (135)$$

Le moment d'ordre zéro de p correspond à la concentration molaire totale en polymère, exprimée en mol.m⁻³. Le moment d'ordre 1 de p , noté $p^{(1)}$, correspond à la concentration massique totale en polymère, exprimée en g.m⁻³.

La masse moléculaire moyenne en nombre (M_n), exprimée en g/mol, est définie comme le rapport de la masse de polymère sur le nombre de moles de chaînes présentes.

$$M_n = \frac{p^{(1)}}{p^{(0)}} \quad (136)$$

La masse moléculaire moyenne en poids (M_w), exprimée en g/mol, est donnée par :

$$M_w = \frac{p^{(2)}}{p^{(1)}} \quad (137)$$

¹³ La fonction gamma d'Euler est définie par :

$$\Gamma : z \rightarrow \Gamma(z) = \int_0^{\infty} t^{z-1} e^{-t} dt$$

Elle vérifie les propriétés suivantes : $\Gamma(z + 1) = z\Gamma(z)$ et $\forall n \in \mathbb{N}, \Gamma(n) = (n-1) !$

La plupart des matériaux polymères présentent une hétérogénéité de la taille de leurs molécules constitutives. Le rapport $I_p = M_w/M_n$, appelé index de polydispersité ou polymolécularité, donne une idée sur l'étalement de la répartition des masses molaires. L'index de polydispersité est supérieur ou égal à 1.

Pour un polymère parfaitement monodispersé on a :

$$M_n = M_w \quad (138)$$

et l'index de polydispersité est égal à 1.

La variance de la distribution des masses molaires, σ^2 , est donnée par :

$$\sigma^2 = \frac{P^{(2)}}{P^{(0)}} - \left[\frac{P^{(1)}}{P^{(0)}} \right]^2 = (M_n)^2 \left(\frac{M_w}{M_n} - 1 \right) \quad (139)$$

En appliquant l'opération des moments à l'équation de bilan de population (Himmelblau et Bischoff (1968)), nous obtenons :

$$\begin{aligned} \frac{\partial p_i^{(n)}(t)}{\partial t} = & -\kappa_1 c_{ox,i}(t) p_i^{(n+\lambda_1)}(t) + 2Z_{nm} \kappa_1 c_{ox,i}(t) p_i^{(n+\lambda_1)}(t) - \kappa_3 p_i^{(n+\lambda_3)}(t) \\ & + 2Z_{nm} \kappa_3 p_i^{(n+\lambda_3)}(t) + \frac{1}{y_i V_i} \left[Q_{out,i-1} p_{i-1}^{(n)}(t) + Q_{in,i} p_{i+1}^{(n)}(t) - (Q_{out,i} + Q_{in,i-1}) p_i^{(n)}(t) \right] \end{aligned} \quad (140)$$

avec

$$Z_{nm} = \frac{\Gamma(2m+2)\Gamma(m+n+1)}{\Gamma(m+1)\Gamma(2m+n+2)} \quad (141)$$

Dans le cas d'une scission des chaînes au hasard ($m=0$),

$$Z_{n0} = \frac{1}{n+1} \quad (142)$$

Dans le cas d'une scission en milieu de chaîne ($m \rightarrow \infty$),

$$Z_{n\infty} = \frac{1}{2^n} \quad (143)$$

Les valeurs de Z_{nm} pour les moments d'ordre 0 à 3 dans le cas d'une scission au hasard et d'une scission en milieu de chaîne sont présentées dans le Tableau 7.

Tableau 7. Valeurs de Z_{nm}

n	Scission au hasard ($m=0$)	Scission en milieu de chaîne ($m \rightarrow \infty$)
0	$Z_{00} = 1$	$Z_{0\infty} = 1$
1	$Z_{10} = \frac{1}{2}$	$Z_{1\infty} = \frac{1}{2}$
2	$Z_{20} = \frac{1}{3}$	$Z_{2\infty} = \frac{1}{4}$
3	$Z_{30} = \frac{1}{4}$	$Z_{3\infty} = \frac{1}{8}$

Pour la réaction d'oxydation dépolymérisante, nous avons supposé que les scissions de chaîne ont lieu au hasard. Nous avons donc $m=0$ et $Z_{nm}=Z_{n0}$. Pour la réaction de dégradation thermomécanique, en revanche, nous avons considéré que les scissions ont lieu en milieu de chaîne. Nous avons donc $m \rightarrow \infty$ et $Z_{nm}=Z_{n\infty}$.

Ainsi, en régime permanent l'équation (140) devient :

$$0 = -\kappa_1 c_{ox,i} p_i^{(n+\lambda_1)} + 2Z_{n0} \kappa_1 c_{ox,i} p_i^{(n+\lambda_1)} - \kappa_3 p_i^{(n+\lambda_3)} + 2Z_{n\infty} \kappa_3 p_i^{(n+\lambda_3)} + \frac{1}{y_i V_i} [Q_{out,i-1} p_{i-1}^{(n)} + Q_{in,i} p_{i+1}^{(n)} - (Q_{out,i} + Q_{in,i-1}) p_i^{(n)}] \quad (144)$$

Par ailleurs, le bilan matière en oxydant dans le réacteur i s'établit ainsi :

$$\frac{dc_{ox,i}(t)}{dt} = -c_{ox,i}(t) \left[k_4 + \int_0^\infty (\kappa_1 x^{\lambda_1} + \kappa_2 x^{\lambda_2}) p_i(x) dx \right] + \frac{1}{y_i V_i} [Q_{out,i-1} c_{ox,i-1}(t) + Q_{in,i} c_{ox,i+1}(t) - (Q_{out,i} + Q_{in,i-1}) c_{ox,i}(t)] \quad (145)$$

et en régime permanent, l'équation (145) devient :

$$0 = -c_{ox,i} (k_4 + \kappa_1 p_i^{(\lambda_1)} + \kappa_2 p_i^{(\lambda_2)}) + \frac{1}{y_i V_i} [Q_{out,i-1} c_{ox,i-1} + Q_{in,i} c_{ox,i+1} - (Q_{out,i} + Q_{in,i-1}) c_{ox,i}] \quad (146)$$

En prenant $n=1$ dans l'équation (144) nous obtenons :

$$(Q_{out,i} + Q_{in,i-1})p_i^{(1)} = Q_{out,i-1}p_{i-1}^{(1)} + Q_{in,i}p_{i+1}^{(1)} \quad (147)$$

Le terme à gauche de l'égalité correspond au débit massique de polymère entrant dans le réacteur i et le terme à droite de l'égalité au débit massique de polymère sortant du réacteur i . Il y a donc conservation du débit massique de polymère lors du passage d'un réacteur au suivant, et donc tout au long du traitement (on néglige ici la possibilité d'une solubilisation de molécules provenant du polymère initial). Or, notre modèle étant fondé sur l'hypothèse d'une conservation du débit volumique, la concentration massique en polymère (correspondant au moment d'ordre 1 de la distribution des masses molaires) est donc également conservée. Ainsi, le moment d'ordre 1 de la distribution des masses molaires dans chacun des réacteurs est égal à la concentration massique initiale en polymère, $p_{ini}^{(1)}$:

$$\forall i \in [1, n], p_i^{(1)} = p_{ini}^{(1)} \quad (148)$$

Afin de pouvoir prédire l'évolution des caractéristiques de la distribution des masses moléculaires le long de l'extrudeuse, nous devons en revanche calculer les moments d'ordres 0 et 2 dans chacun des réacteurs.

Les équations (144) et (146) relient différents moments de la masse molaire. Les ordres des moments impliqués dans ces équations dépendent des valeurs des paramètres λ_1 , λ_2 et λ_3 . Considérant que le nombre de groupements hydroxyles (-OH) pouvant être oxydés ainsi que le nombre de sites où peuvent se produire les scissions de chaîne sur une molécule de biopolymère sont proportionnels à la masse molaire, nous supposons que les constantes cinétiques k_1 , k_2 et k_3 sont proportionnelles à la masse molaire. Nous avons alors : $\lambda_1=1$, $\lambda_2=1$ et $\lambda_3=1$.

Lorsque $n=0$, l'équation (144) devient :

$$0 = \kappa_1 c_{ox,i} p_{ini}^{(1)} + \kappa_3 p_{ini}^{(1)} + \frac{1}{y_i V_i} [Q_{out,i-1} p_{i-1}^{(0)} + Q_{in,i} p_{i+1}^{(0)} - (Q_{out,i} + Q_{in,i-1}) p_i^{(0)}] \quad (149)$$

Lorsque $n=2$, l'équation (144) devient :

$$0 = -\frac{1}{3} \kappa_1 c_{ox,i} p_i^{(3)} - \frac{1}{2} \kappa_3 p_i^{(3)} + \frac{1}{y_i V_i} [Q_{out,i-1} p_{i-1}^{(2)} + Q_{in,i} p_{i+1}^{(2)} - (Q_{out,i} + Q_{in,i-1}) p_i^{(2)}] \quad (150)$$

Par ailleurs, le bilan matière en oxydant, donné par l'équation (146), devient :

$$0 = -(\kappa_1 + \kappa_2)c_{ox,i}p_{ini}^{(1)} + \frac{1}{y_i V_i} [Q_{out,i-1}c_{ox,i-1} + Q_{in,i}c_{ox,i+1} - (Q_{out,i} + Q_{in,i-1})c_{ox,i}] \quad (151)$$

L'équation (150) fait intervenir les moments d'ordre 3 de la masse molaire. Le système d'équations obtenu en appliquant les relations (149), (150) et (151) à l'ensemble des réacteurs du modèle ne peut donc pas être résolu directement car il contient $3n$ équations à $4n$ inconnues (n étant le nombre de réacteurs). Les $4n$ inconnues sont les concentrations en oxydant ainsi que les moments d'ordres 0, 1, 2 et 3 de la distribution des masses molaires.

Or pour une distribution donnée, il est possible d'estimer un moment en fonction des moments d'ordre inférieur si ceux-ci sont connus. Ainsi, pour une distribution log-normale des masses moléculaires, Pantano et al. (2009) utilisent la relation suivante :

$$p^{(3)} = p^{(0)} \left(\frac{p^{(2)}}{p^{(1)}} \right)^3 \quad (152)$$

La relation (150) devient alors :

$$0 = -\frac{1}{3} \kappa_1 c_{ox,i} p_i^{(0)} \left(\frac{p_i^{(2)}}{p_{ini}^{(1)}} \right)^3 - \frac{1}{2} \kappa_3 p_i^{(0)} \left(\frac{p_i^{(2)}}{p_{ini}^{(1)}} \right)^3 + \frac{1}{y_i V_i} [Q_{out,i-1} p_{i-1}^{(2)} + Q_{in,i} p_{i+1}^{(2)} - (Q_{out,i} + Q_{in,i-1}) p_i^{(2)}] \quad (153)$$

En appliquant les relations (149), (151) et (153) aux n réacteurs du modèle d'extrusion réactive, nous obtenons un système de $3n$ équations à $3n$ inconnues qui, en posant $X = \{x_1, \dots, x_{3n}\} = \{c_{ox,1}, \dots, c_{ox,i}, \dots, c_{ox,n}, p_1^{(0)}, \dots, p_i^{(0)}, \dots, p_n^{(0)}, p_1^{(2)}, \dots, p_i^{(2)}, \dots, p_n^{(2)}\}$, s'écrit ainsi :

$$\left\{ \begin{array}{l}
 0 = - \left[(\kappa_1 + \kappa_2) p_{ini}^{(1)} + k_4 + \frac{Q_{out,1}}{y_1 V_1} \right] x_1 + \frac{Q_{in,1}}{y_1 V_1} x_2 + \frac{F_0 c_{ox,ini}}{y_1 V_1} \\
 \forall i \in \{2, \dots, n-1\}, 0 = \frac{Q_{out,i-1}}{y_i V_i} x_{i-1} - \left[(\kappa_1 + \kappa_2) p_{ini}^{(1)} + k_4 + \frac{Q_{out,i} + Q_{in,i-1}}{y_i V_i} \right] x_i + \frac{Q_{in,i}}{y_i V_i} x_{i+1} \\
 0 = \frac{Q_{out,n-1}}{y_n V_n} x_{n-1} - \left[(\kappa_1 + \kappa_2) p_{ini}^{(1)} + k_4 + \frac{Q_{out,n} + Q_{in,n-1}}{y_n V_n} \right] x_n \\
 0 = \kappa_1 p_{ini}^{(1)} x_1 - \frac{Q_{out,1}}{y_1 V_1} x_{n+1} + \frac{Q_{in,1}}{y_1 V_1} x_{n+2} + \kappa_3 p_{ini}^{(1)} + \frac{F_0 p_{ini}^{(0)}}{y_1 V_1} \\
 \forall i \in \{2, \dots, n-1\}, 0 = \kappa_1 p_{ini}^{(1)} x_i + \frac{Q_{out,i-1}}{y_i V_i} x_{n+i-1} - \frac{Q_{out,i} + Q_{in,i-1}}{y_i V_i} x_{n+i} + \frac{Q_{in,i}}{y_i V_i} x_{n+i+1} + \kappa_3 p_{ini}^{(1)} \\
 0 = \kappa_1 p_{ini}^{(1)} x_n + \frac{Q_{out,n-1}}{y_n V_n} x_{2n-1} - \frac{Q_{out,n} + Q_{in,n-1}}{y_n V_n} x_{2n} + \kappa_3 p_{ini}^{(1)} \\
 0 = - \frac{\kappa_1}{3(p_{ini}^{(1)})^3} x_1 x_{n+1} (x_{2n+1})^3 - \frac{\kappa_3}{2(p_{ini}^{(1)})^3} x_{n+1} (x_{2n+1})^3 - \frac{Q_{out,1}}{y_1 V_1} x_{2n+1} + \frac{Q_{in,1}}{y_1 V_1} x_{2n+2} + \frac{F_0}{y_1 V_1} p_{ini}^{(2)} \\
 \forall i \in \{2, \dots, n-1\}, 0 = - \frac{\kappa_1}{3(p_{ini}^{(1)})^3} x_i x_{n+i} (x_{2n+i})^3 - \frac{\kappa_3}{2(p_{ini}^{(1)})^3} x_{n+i} (x_{2n+i})^3 + \frac{Q_{out,i-1}}{y_i V_i} x_{2n+i-1} \\
 \quad - \frac{Q_{out,i} + Q_{in,i-1}}{y_i V_i} x_{2n+i} + \frac{Q_{in,i}}{y_i V_i} x_{2n+i+1} \\
 0 = - \frac{\kappa_1}{3(p_{ini}^{(1)})^3} x_n x_{2n} (x_{3n})^3 - \frac{\kappa_3}{2(p_{ini}^{(1)})^3} x_{2n} (x_{3n})^3 + \frac{Q_{out,n-1}}{y_n V_n} x_{3n-1} - \frac{Q_{out,n} + Q_{in,n-1}}{y_n V_n} x_{3n}
 \end{array} \right. \quad (154)$$

Nous avons montré comment calculer l'évolution des moments d'ordres 0, 1 et 2 de la distribution des masses molaires au cours du procédé d'oxydation par extrusion réactive. Ceci suppose de connaître les valeurs des trois premiers moments de la distribution des masses molaires dans le flux d'entrée.

Nous avons ici considéré que les constantes cinétiques k_1 , k_2 et k_3 sont toutes proportionnelles à la masse molaire ($\lambda_1 = \lambda_2 = \lambda_3 = 1$). Néanmoins, la même méthode peut être utilisée si l'on modifie les valeurs des paramètres λ_1 , λ_2 et λ_3 .

Au niveau du logiciel USIM PAC, afin de pouvoir rendre compte de l'effet du traitement sur la distribution des masses molaires, la méthode de représentation de la matière la plus adaptée nous semble être une description du polymère sous forme de classes de masses molaires.

Les trois premiers moments de la distribution des masses molaires dans le flux d'entrée sont estimés à partir de la répartition des chaînes de polymère dans ces différentes classes. Puis le calcul de l'évolution des moments est effectué. Ensuite, en fonction de ces moments calculés, les chaînes de polymère du flux de sortie doivent à nouveau être réparties dans les différentes classes de masses molaires. Pour effectuer cette répartition, une méthode simple consiste à réaliser une hypothèse sur la forme de la distribution des masses molaires. De nombreux matériaux polymères peuvent par exemple être décrits par une distribution log-normale des masses molaires telle que la distribution de Wesslau ((Biesenberger et Sebastian (1983) ; Zabisky et al. (1992)), d'après Liu et Thompson (2002)). La distribution de Wesslau est définie par :

$$W(x) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{\gamma x} \exp \left[-\frac{\left(\ln \left(\frac{x}{x_0} \right) \right)^2}{\gamma^2} \right] \quad (155)$$

avec $\gamma^2 = \ln(I_p^2)$, $x_0 = [M_w M_n]^{1/2}$, $I_p = M_w/M_n$.

L'ensemble des phénomènes réactionnels que nous avons cherché à modéliser jusqu'à présent permet de décrire l'évolution de la distribution des masses molaires du polymère au cours du traitement par extrusion réactive ainsi que l'évolution de la teneur en oxydant dans le milieu réactionnel. Afin de compléter la description de l'évolution de la composition du milieu réactionnel, il convient de décrire l'évolution de la teneur en groupements fonctionnels carbonyles et carboxyles. Ces teneurs sont en effet un critère important d'évaluation du niveau de transformation des produits dans l'application qui nous intéresse.

II.2.5.2.c. Formation de groupements carboxyles et carbonyles

La formation des groupements fonctionnels carbonyles (CO) et carboxyles (COOH) résulte essentiellement des réactions du polymère avec l'agent oxydant. L'évolution de la teneur en groupements CO et COOH est donc liée à l'évolution de la teneur en oxydant dans le milieu. Cependant, le simple traitement thermomécanique subi dans l'extrudeuse en l'absence d'agent oxydant peut lui aussi conduire à une légère augmentation des teneurs en groupements CO et COOH. C'est ce que l'on observe au CVG en réalisant des essais sans agent oxydant. Ainsi, les trois réactions utilisées pour décrire la dégradation du polymère (réactions 1, 2 et 3) peuvent contribuer à la formation de groupements CO et COOH.

Cependant, les mécanismes impliqués sont trop complexes et trop peu connus pour pouvoir expliquer et quantifier les contributions relatives des effets thermomécaniques et purement chimiques dans la formation des groupements fonctionnels CO et COOH. Par conséquent, nous tenterons d'estimer expérimentalement la quantité de groupements formés en l'absence d'agent oxydant. Le modèle s'en tiendra alors à prédire les quantités de groupements formées par effet « purement chimique », c'est-à-dire par consommation de l'agent oxydant.

Par ailleurs, nous n'aurons pas la prétention de prédire le rapport CO/COOH des produits d'oxydation, car celui-ci dépend d'un certain nombre de paramètres que nous ne pourrions pas contrôler ni étudier de façon approfondie dans le cadre de cette thèse (pH du milieu réactionnel¹⁴, nature de l'agent oxydant, des réactifs, catalyseur, température...). De plus, les relations entre CO et COOH dans les mécanismes réactionnels impliqués ne sont pas totalement clarifiées (Tolvanen et al., 2009). Par conséquent, nous nous contenterons de proposer une prédiction de la quantité totale de groupements fonctionnels formés, CO et COOH confondus. La somme des groupements CO et COOH formés représente déjà un bon indicateur de l'efficacité de la réaction.

Si l'on suppose que la consommation d'une mole d'oxydant conduit à la formation d'une mole de groupements fonctionnels (CO ou COOH) supplémentaire¹⁵, alors l'évolution au cours du temps de la teneur en groupements fonctionnels formés par réaction avec l'oxydant dans un réacteur i , notée G_i , s'écrit ainsi :

$$\begin{aligned} \frac{dG_i}{dt} = & \kappa_1 c_{ox,i}(t) \int_0^\infty x^{\lambda_1} p_i(x,t) dx + \kappa_2 c_{ox,i}(t) \int_0^\infty x^{\lambda_2} p_i(x,t) dx \\ & + \frac{1}{y_i V_i} [Q_{out,i-1} G_{i-1}(t) - (Q_{out,i} + Q_{in,i-1}) G_i(t) + Q_{in,i} G_{i+1}(t)] \end{aligned} \quad (156)$$

¹⁴ Dans les études portant sur l'oxydation de l'amidon en solution, le pH est souvent cité comme étant un paramètre important pour l'efficacité de la réaction (Tolvanen et al., 2009). Dans le cadre de cette thèse, ce paramètre ne sera pas étudié, car le pH n'a de sens qu'en solution.

¹⁵ Dans le cas où l'oxydant est le peroxyde d'hydrogène (H₂O₂), on peut supposer en première approximation que la consommation d'une mole de H₂O₂ conduit à la formation d'une mole de groupements fonctionnels supplémentaires. En effet, une molécule de H₂O₂ peut former deux radicaux (·OH) qui peuvent être utilisés pour former deux groupements carbonyles supplémentaires. Mais comme l'oxydant peut également être utilisé pour transformer un groupement carbonyle en carboxyle (ce qui ne crée pas de groupement fonctionnel supplémentaire, puisque nous comptabilisons dans notre modèle le nombre total de groupements formés, carbonyles et carboxyles confondus), nous considérons que, globalement, la consommation d'une molécule de H₂O₂ produit un groupement fonctionnel supplémentaire. De toute façon, étant donné que les paramètres cinétiques seront ajustés expérimentalement, si la quantité de groupements formés calculé par le modèle en fonction de la quantité d'oxydant consommée s'écarte de la réalité, ceci sera corrigé par l'ajustement des constantes cinétiques k_1 et k_2 .

soit, en régime permanent :

$$0 = c_{ox,i} \left(\kappa_1 p_i^{(\lambda_1)} + \kappa_2 p_i^{(\lambda_2)} \right) + \frac{Q_{out,i-1}}{y_i V_i} G_{i-1} - \frac{Q_{out,i} + Q_{in,i-1}}{y_i V_i} G_i + \frac{Q_{in,i}}{y_i V_i} G_{i+1} \quad (157)$$

Et dans le cas où toutes les constantes de vitesse sont proportionnelles à la masse molaire l'équation (157) devient :

$$0 = c_{ox,i} (\kappa_1 + \kappa_2) p_i^{(1)} + \frac{Q_{out,i-1}}{y_i V_i} G_{i-1} - \frac{Q_{out,i} + Q_{in,i-1}}{y_i V_i} G_i + \frac{Q_{in,i}}{y_i V_i} G_{i+1} \quad (158)$$

II.2.5.3. Evolution de la viscosité en fonction de la masse moléculaire moyenne

La viscosité d'un fluide découle des frictions internes entre les molécules (Chung (2000)). Le comportement rhéologique des polymères est très dépendant de leur masse moléculaire et de leur polydispersité. Les relations entre la vitesse de cisaillement et la viscosité d'un polymère varient également avec la polydispersité. Dans le cas de systèmes concentrés de polymères linéaires (tels que des polymères fondus), on distingue généralement deux régions dans l'évolution de la viscosité avec la vitesse de cisaillement (Tadmor et Gogos (2006)) :

1/ A faibles vitesses de cisaillement, la viscosité η_0 est constante (comportement newtonien) ;
 2/ A partir d'une certaine valeur de la vitesse de cisaillement, la viscosité diminue avec la vitesse de cisaillement (comportement dit « rhéofluidifiant », ou encore « pseudoplastique »).
 Du fait de leur masse moléculaire généralement élevée, les polymères fondus sont caractérisés par la présence d'enchevêtrements de macromolécules. Lorsqu'elles sont mises en mouvement, les molécules à longues chaînes s'orientent dans la direction de l'écoulement et les enchevêtrements s'estompent lorsque la vitesse de cisaillement augmente, ce qui tend alors à faire diminuer la viscosité (Chung (2000)). Par ailleurs, la viscosité tend à diminuer lorsque la température augmente.

De nombreuses études ont visé à élucider les liens entre la viscosité à vitesse de cisaillement nulle, η_0 , et la masse moléculaire des polymères. Pour les polymères linéaires courts dont la masse moléculaire est inférieure à la masse moléculaire critique pour les enchevêtrements, (M_c), la viscosité η_0 est proportionnelle à la masse moléculaire. Cependant, les polymères usuels ont en général des masses moléculaires beaucoup plus élevées que M_c . Pour des polymères linéaires fondus dont la masse moléculaire est supérieure à M_c , Fox et Flory (1951) ont proposé une relation de proportionnalité entre η_0 et $M_w^{3,4}$:

$$\eta_0 = K(M_w)^{3.4} \quad (159)$$

La viscosité d'un polymère linéaire fondu peut donc être reliée à la masse moléculaire par une relation de la forme :

$$\eta = K(M_w)^\alpha \quad (160)$$

où K est un paramètre dépendant du polymère et de la température et α est un paramètre compris entre 1.0 et 3.4 dépendant de la vitesse de cisaillement (Figure 50) (Chung (2000)).

Dans notre modèle, nous utiliserons une extension de cette loi, puisque nous ne sommes pas en présence d'un polymère linéaire fondu, mais d'un mélange comportant de l'eau, et un polymère (pas forcément linéaire) partiellement dépolymérisé. Nous utiliserons donc une loi de viscosité de la même forme que l'équation (160).

Les paramètres K et α seront considérés comme des constantes et seront ajustés expérimentalement.

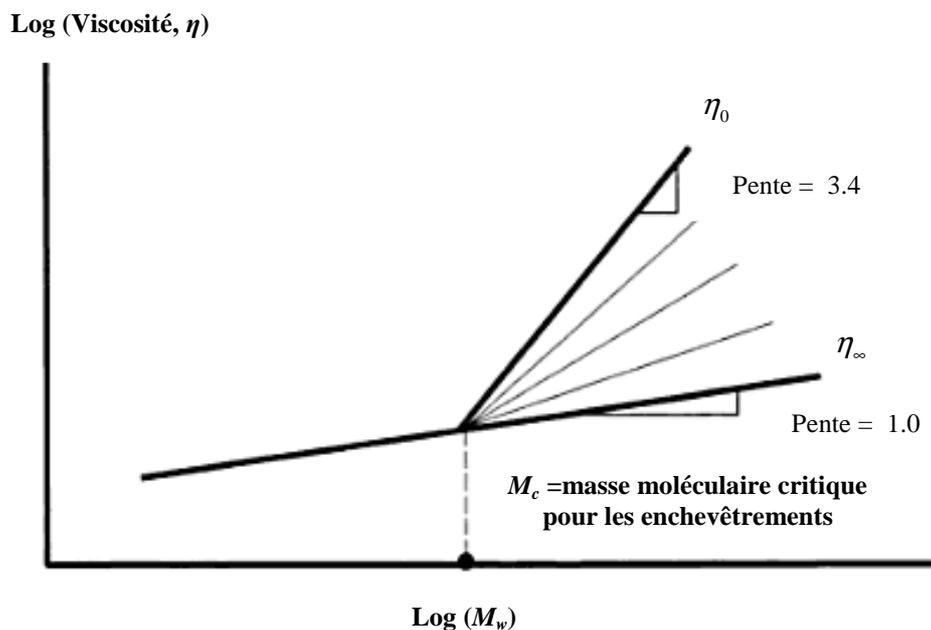


Figure 50. Viscosité d'un polymère linéaire fondu en fonction de la masse molaire moyenne en poids (Chung (2000))

II.2.6. Aspects techniques liés à la simulation numérique

Par rapport à la modélisation, qui consiste à créer une représentation conceptuelle du procédé, la simulation numérique nécessite de résoudre un certain nombre de problèmes techniques supplémentaires.

II.2.6.1. Discrétisation du profil de vis

La mise en œuvre du modèle pour un profil de vis donné requiert d'une part, de délimiter la zone de transport solide, et d'autre part de réaliser un découpage virtuel (discrétisation) de la zone de transport à l'état fondu en une série de réacteurs continus parfaitement agités.

La longueur de la zone de transport solide dépend du type d'application considéré. Il est courant de considérer que la fusion du polymère a lieu juste avant le premier élément restrictif du profil de vis. C'est le cas dans le logiciel Ludovic. Pour les réactions étudiées ici, nous proposons de conserver ce choix. Nous considérons que la partie du profil allant de la trémie jusqu'au début de l'élément précédant le premier élément restrictif du profil correspond à la zone d'alimentation, au sein de laquelle les différents flux d'alimentation (solides et liquides) sont progressivement mélangés. La zone de transport à l'état fondu, que nous considérons comme correspondant à la zone de réaction, est supposée commencer au niveau de l'élément précédant le premier élément restrictif du profil.

La discrétisation de la zone de transport fluide est automatisée dans le code du modèle en fonction de la géométrie du profil et du nombre de réacteurs souhaité, en suivant les règles suivantes :

- les blocs malaxeurs ou éléments de vis à pas inverse sont représentés par un seul réacteur chacun ;
- pour les autres types d'éléments, un réacteur est d'abord affecté à chaque élément de vis ; si le nombre d'éléments de vis est inférieur au nombre de réacteurs souhaités, alors le réacteur correspondant à l'élément de vis dont la longueur axiale est la plus importante est divisé en deux réacteurs de taille identique, et ainsi de suite jusqu'à atteindre le nombre de réacteurs souhaité. Si plusieurs éléments possèdent la longueur axiale la plus élevée, alors c'est celui qui est situé le plus près de la zone d'alimentation qui est discrétisé en premier.

II.2.6.2. Couplage écoulement/thermique/réaction

Dans le modèle d'écoulement présenté en II.2.2.2, nous avons considéré une viscosité constante pour simplifier l'exposé. Or dans la pratique, la viscosité du matériau traité est rarement constante lors d'un procédé d'extrusion réactive. Par conséquent, nous utilisons une méthode itérative pour coupler les calculs des taux de remplissage, débits, pressions, températures et viscosités.

Après avoir initialisé la valeur de la viscosité, nous calculons les taux de remplissage des réacteurs, les débits de matière entre les réacteurs et les pressions dans les réacteurs par un bilan matière en régime permanent. Nous calculons ensuite la température matière dans les réacteurs par un bilan énergétique en régime permanent. Puis nous effectuons le calcul de la transformation chimique du matériau (évolution de la composition du milieu réactionnel et de la distribution des masses molaires du biopolymère). Nous calculons alors de nouvelles valeurs de viscosité du matériau dans les différents réacteurs à partir des masses molaires moyennes ainsi obtenues, des températures matière et de la vitesse de cisaillement. Nous réitérons alors le calcul du remplissage, des débits et des pressions à partir des nouvelles valeurs de viscosité ainsi estimées, et ainsi de suite jusqu'à convergence du système. La méthode de calcul est schématisée sur la Figure 51 pour le cas d'une réaction d'oxydation.

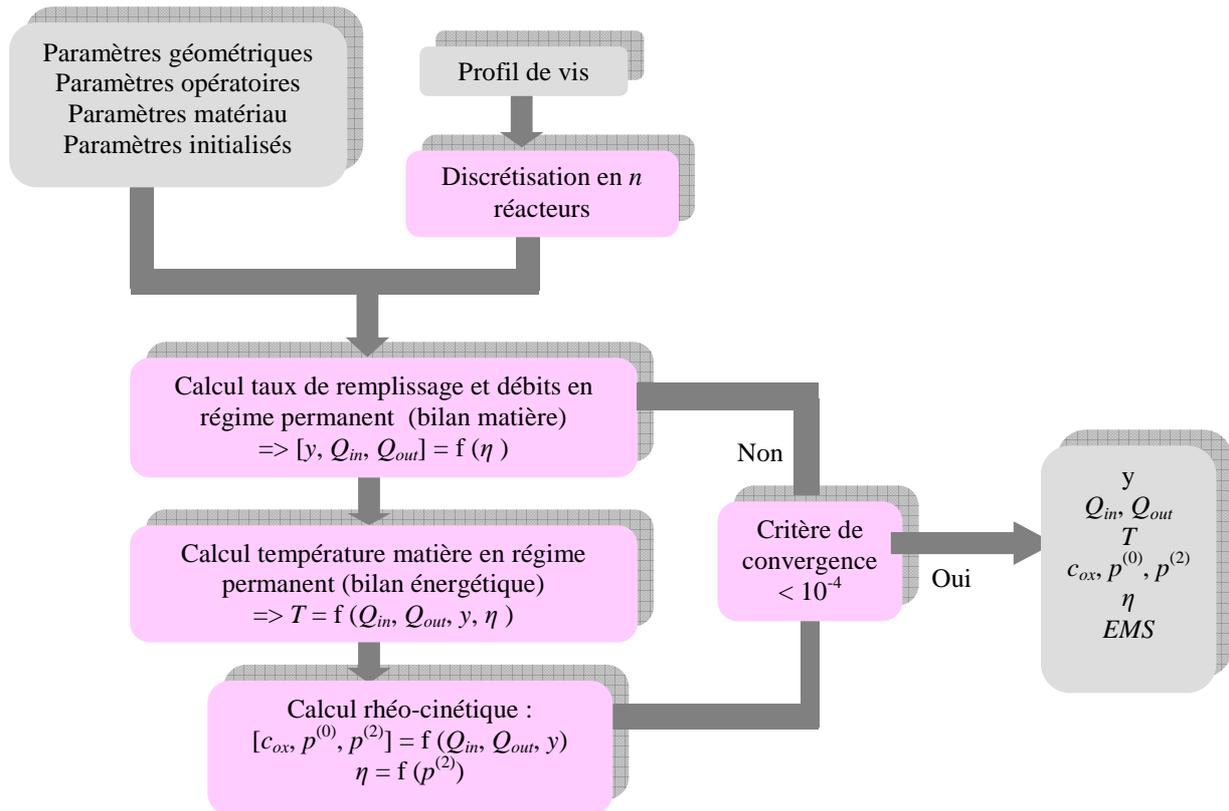


Figure 51. Méthode de simulation du procédé d'extrusion réactive (n =nombre de RCPA, y =taux de remplissage des RCPA, Q_{in} =débits nets entrants, Q_{out} =débits nets sortants, η =viscosité, c_{ox} =concentration en oxydant, $p^{(0)}$ =moment d'ordre 0 de la distribution des masses molaires, $p^{(2)}$ =moment d'ordre 2 de la distribution des masses molaires, EMS =énergie mécanique spécifique)

II.2.6.3. Intégration du modèle d'extrusion réactive dans USIM PAC

Le modèle statique d'extrusion réactive est intégré dans la bibliothèque de modèles du simulateur USIM PAC. Le programme du modèle est codé en FORTRAN. L'utilisation du modèle dans USIM PAC nécessite de définir au préalable un modèle de description de la matière, ou « modèle de phase ». Ce modèle de description de la matière peut être plus ou moins fin suivant l'application étudiée.

Pour simuler la cationisation de l'amidon, nous utilisons un modèle à deux phases :

- une phase « amidon » constituée d'unités anhydroglucose et de groupements cationiques ;
- une phase liquide constituée d'eau et de réactif QUAB[®].

Ces deux phases sont décrites en termes de composition chimique.

Pour la simulation des réactions d'oxydation de biopolymère par extrusion réactive, nous avons choisi d'utiliser un modèle à deux phases :

- une phase solide appelée « biopolymère », caractérisée à la fois par sa composition chimique (teneurs en groupements carbonyles et carboxyles) et par une description sous formes de classes de masses molaires, permettant de suivre la dégradation du polymère ;
- une phase liquide à deux constituants (l'eau et l'agent oxydant).

Le modèle d'extrusion réactive ayant été présenté en détail, nous allons à présent exposer les méthodes utilisées pour sa validation. Nous présenterons tout d'abord la méthode de validation du modèle d'écoulement (nécessaire puisque celui-ci, bien qu'inspiré du modèle initialement proposé par Choulak (2004), a fait l'objet d'un certain nombre de modifications). Puis nous présenterons les méthodes utilisées pour tester la validité du modèle pour des procédés d'extrusion réactive. Seules les méthodes seront présentées dans ce chapitre. Les résultats seront présentés et analysés dans la troisième partie de ce mémoire.

II.3. Validation du modèle d'écoulement

II.3.1. Introduction

La validation du modèle d'écoulement constitue un pré-requis pour la validation du modèle complet d'extrusion réactive. Elle a pour objectif de vérifier la validité de la représentation de l'écoulement à l'aide d'une cascade de RCPA avec reflux. Pour valider le modèle d'écoulement, nous avons d'abord procédé à une analyse de sensibilité sur les paramètres d'entrée du modèle d'extrusion baxis corotative, c'est-à-dire en s'affranchissant des phénomènes réactionnels. Les résultats de simulation ont été confrontés aux résultats habituellement rencontrés dans la littérature. Cependant, une telle analyse est délicate du fait de la flexibilité du profil de vis dans les extrudeuses baxis corotatives. En effet, suivant les configurations de vis utilisées pour les études décrites dans la littérature, les résultats peuvent être très différents. Afin de pouvoir juger de la capacité de notre modèle d'écoulement à prédire les caractéristiques de la DTS dans la configuration utilisée au CVG pour les essais

d'oxydation, nous avons été amenés à mettre au point un protocole simple de mesure de la DTS. Nous avons alors cherché à vérifier que notre modèle d'écoulement permet de prédire correctement l'effet de la vitesse de rotation des vis et du débit d'alimentation sur les caractéristiques de la DTS dans le cas du profil de vis utilisé au CVG.

II.3.2. Analyse de sensibilité

L'analyse de sensibilité d'un modèle mathématique consiste à étudier l'effet des variations des valeurs des paramètres d'entrée sur les variables de sortie. Elle permet d'obtenir les sens d'influence ainsi que les effets relatifs des différents paramètres du modèle sur les variables de sortie. La validation du modèle est effectuée par confrontation des résultats de simulation avec des résultats expérimentaux décrits dans la littérature. Les simulations sont réalisées en utilisant le logiciel USIM PAC.

II.3.2.1. Paramètres opératoires

L'analyse de sensibilité est effectuée sur un modèle d'extrusion bavis corotative, dans lequel le matériau traité est un fluide monophasique de viscosité constante (prise égale à 1000 Pa.s). Aucune réaction chimique n'est prise en compte. Le profil de vis considéré pour cette étude correspond à l'un des profils de vis utilisés au CVG pour les essais d'extrusion réactive sur une extrudeuse Clextral BC21 (Tableau 8).

Tableau 8. Profil de vis utilisé pour l'analyse de sensibilité sur les paramètres du modèle (les éléments soulignés correspondent aux éléments restrictifs du profil)

N°	Type	Longueur (mm)	Nombre de filets	Pas de vis (mm)	Angle de décalage (°)	Epaisseur (mm)
1	Direct	100	2	33.0		
2	Direct	50	2	25.0		
3	Direct	50	2	16.6		
4	Malaxeur	25	2		25.7	5
5	Direct	50	2	33.0		
6	Direct	50	2	25.0		
7	Direct	50	2	16.6		
8	Malaxeur	25	2		51.4	5
9	<u>Contre-filet</u>	25	2	25.0		
10	Direct	50	2	33.0		
11	Malaxeur	25	2		51.4	5
12	<u>Contre-filet</u>	25	2	25.0		
13	Direct	25	2	25.0		
14	Direct	25	2	16.6		
15	Malaxeur	25	2		51.4	5
16	Direct	75	1	12.5		
17	Malaxeur	25	2		77.1	5
18	<u>Contre-filet</u>	25	1	25.0		
19	Direct	50	1	12.5		
20	Direct	50	1	16.6		
21	Direct	75	1	25.0		

Les valeurs des fractions positive (x_{av}) et négative (x_{am}) du débit de cisaillement dans les blocs malaxeurs utilisées pour les simulations sont présentées dans le Tableau 9. Ces valeurs n'ont pas été ajustées expérimentalement, mais établies de façon approximative en se fondant sur les considérations suivantes :

- Pour les blocs malaxeurs décalés à $+25.7^\circ$, d'après les études de Carneiro et al. (1999), le mode de convoyage se rapproche de celui rencontré dans un élément de vis à pas direct. Nous supposons donc que le débit de cisaillement est totalement dirigé vers l'aval ($x_{am}=0$) mais que la géométrie du bloc malaxeur réduit quelque peu la capacité

de convoyage comparativement à un élément de vis classique, d'où le choix de fixer la valeur de x_{av} à 0.7 au lieu de 1.

- Pour les blocs malaxeurs décalés à $+ 51.4^\circ$ et $+ 77.1^\circ$, nous supposons que le débit de pompage comporte une subdivision amont/aval comme observée par Carneiro et al. (1999), et que la capacité de convoyage dans ces éléments est significativement réduite comparativement à des éléments de vis à pas direct ou à un bloc de malaxeurs décalés à $+ 25.7^\circ$. Nous avons donc choisi des valeurs de x_{av} significativement inférieures à 0.7. La valeur de x_{av} choisie pour les éléments décalés à 51.4° ($x_{av}=0.3$) est légèrement plus importante que celle fixée pour les éléments décalés à 77.1° ($x_{av}=0.2$), traduisant une capacité de convoyage plus importante lorsque l'angle de décalage est plus faible. La valeur de x_{am} est fixée à 0.2 dans les deux cas, ce qui fait que dans les éléments décalés à 77.1° , le débit de cisaillement est considéré comme étant équitablement réparti entre l'amont et l'aval.

Tableau 9. Fractions positive et négative du débit de cisaillement dans les éléments malaxeurs

Angle de décalage ($^\circ$)	x_{av}	x_{am}
25.7	0.7	0
51.4	0.3	0.2
77.1	0.2	0.2

Les valeurs de référence des paramètres d'entrée du modèle sont présentées dans le Tableau 10. Une à une, ces valeurs sont augmentées puis diminuées de 20%. Les effets de ces variations sur les résultats de simulation sont ensuite analysés.

Si, en utilisant le même nombre de RCPA pour représenter l'écoulement, les effets des variations des valeurs des paramètres d'entrée du modèle sur les valeurs des paramètres de sortie sont conformes aux tendances décrites dans la littérature, alors nous aurons mis en évidence une certaine capacité prédictive du modèle. En effet, un modèle est prédictif si, en modifiant les valeurs des variables ou paramètres, le modèle est capable de prédire les résultats expérimentaux correspondant à ces nouvelles conditions. Dans cette analyse de sensibilité, c'est une capacité à prédire non les valeurs, mais les tendances, que nous vérifierons.

Tableau 10. Liste des paramètres d'entrée étudiés pour l'analyse de sensibilité sur le modèle non réactif

Nom	Définition	Valeur de référence	Unité
F_0	Débit massique total d'alimentation	10	kg.h ⁻¹
N	Vitesse de rotation des vis	250	tr.min ⁻¹
ρ	Masse volumique du matériau traité	1300	kg.m ⁻³
C_p	Chaleur spécifique du matériau traité	2000	J.kg ⁻¹ .K ⁻¹
λ	Conductivité thermique du matériau traité	0,2	W.m ⁻¹ .K ⁻¹
η	Viscosité du matériau traité	1000	Pa.s
T_f	Température de régulation du fourreau	100	°C
K_{fp}	Caractéristique de la filière	2×10^{-9}	-
V_{fil}	Volume libre de la filière	3×10^{-5}	m ³

Par ailleurs, l'un des intérêts du modèle d'extrusion que nous proposons est de pouvoir s'adapter à un profil de vis modulable. Il est donc primordial de tester la validité du modèle pour différentes configurations de vis. Par conséquent, l'analyse de sensibilité comporte également une étude de l'effet du profil de vis, et en particulier de l'effet de la présence d'éléments de type malaxeurs ou contre-filets. Pour l'étude de l'effet des éléments malaxeurs, nous nous sommes appuyés sur les résultats expérimentaux publiés par Carneiro et al. (1999).

II.3.2.2. Analyse des résultats de simulation

Les résultats de simulation analysés sont :

- le profil de remplissage (taux de remplissage des RCPA) ;
- le profil de pression (pression matière calculée dans les RCPA) ;
- le profil de température matière (température matière calculée dans les RCPA) ;
- la courbe de DTS (simulation de l'évolution de la concentration en traceur au cours du temps en sortie de filière suite à une injection-impulsion de ce traceur).

Pour simplifier l'analyse des résultats de simulation, les indicateurs globaux suivants sont également utilisés :

- l'énergie mécanique spécifique ;
- le taux de remplissage global, qui correspond à la somme des volumes remplis des réacteurs divisée par le volume libre total de l'extrudeuse ;
- la pression maximale atteinte au cours du procédé ;
- la température maximale atteinte au cours du procédé ;
- le temps de séjour moyen ;
- la variance de la DTS ;
- le taux de recyclage (ou de reflux), correspondant à la moyenne pour les n réacteurs des débits volumiques orientés vers l'amont (débits de reflux) divisés par le débit volumique d'alimentation ;
- la vitesse de cisaillement moyenne.

II.3.3. Validation du modèle d'écoulement par mesure de la DTS

Afin de pouvoir valider le modèle d'écoulement dans le cas du profil de vis utilisé au CVG pour la réaction d'oxydation, nous avons été amenés à mettre au point un protocole de mesure expérimentale de la DTS. Puis, en utilisant un même nombre de RCPA pour décrire l'écoulement, les DTS expérimentales obtenues pour différentes conditions opératoires ont été comparées aux DTS prédites par le modèle.

II.3.3.1. Protocole de mesure expérimentale de la DTS

La DTS est généralement mesurée par injection-impulsion d'un traceur dans le flux d'alimentation et mesure des variations de la concentration en traceur dans le flux de sortie. Pour que le résultat soit le plus fiable possible, le traceur utilisé ne doit pas affecter les propriétés physiques du matériau traité. Les traceurs utilisés sont souvent des colorants. La concentration en colorant en sortie est alors mesurée par spectrométrie d'absorption ou par colorimétrie. La colorimétrie est une méthode très simple et peu coûteuse.

Le modèle de couleur $L^*a^*b^*$ (Figure 52), développé par la Commission Internationale de l'Eclairage en 1976, a été créé comme un modèle absolu, indépendant du matériel et utilisable comme référence théorique. C'est un modèle à trois dimensions :

- la combinaison L^* est la luminance, qui va de 0 (noir) à 100% (blanc) ;
- la composante a^* représente la gamme de l'axe rouge (128) \rightarrow vert (-128) en passant par le blanc (0) si la luminance vaut 100% ;
- la composante b^* représente la gamme de l'axe jaune (128) \rightarrow bleu (-128) en passant par le blanc (0) si la luminance vaut 100%.

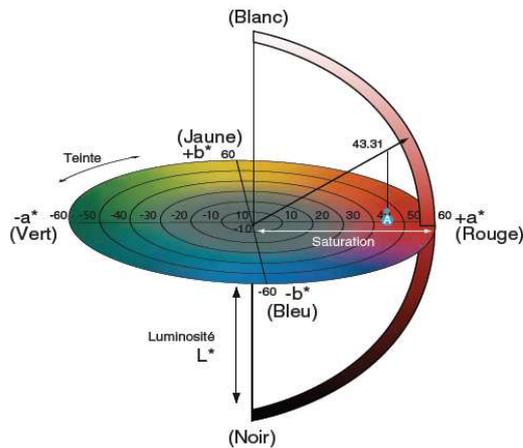


Figure 52. Modèle de représentation des couleurs $L^*a^*b^*$

Plusieurs auteurs ont utilisé la colorimétrie $L^*a^*b^*$ pour mesurer la DTS lors de procédés d'extrusion bivis. Ainsi, Gogoi et Yam (1994) ont utilisé comme traceur un colorant rouge et relié la valeur a^* à la concentration en traceur pour obtenir la DTS. Dans le cadre de l'étude du conchage du chocolat, Ziegler et Aguilar (2003) ont mesuré la DTS dans un mixeur bivis corotatif par mesure des variations de la luminance du flux de sortie après remplacement d'un flux d'alimentation de chocolat au lait par une alimentation en chocolat blanc. Dans ce cas, le traceur considéré est la liqueur de chocolat contenue dans la formulation du chocolat au lait. Ziegler et Aguilar (2003) ont observé une relation linéaire entre la proportion de chocolat blanc et la valeur de la luminance ($r^2=0.988$) du produit d'extrusion ce qui leur a permis de déduire les courbes de DTS des courbes de luminance en fonction du temps.

Nous optons ici pour une méthode par colorimétrie. Le système est d'abord mis à l'équilibre dans les conditions opératoires souhaitées. Puis, un colorant alimentaire (de couleur chocolat) est introduit dans le flux d'alimentation de l'extrudeuse. Simultanément, un chronomètre est lancé. La quantité exacte de colorant introduite n'est pas connue avec précision.

Le chronomètre est arrêté une première fois lorsque la présence du colorant commence à être perceptible dans le jonc en sortie de filière. En même temps, le jonc est coupé. Lorsque le jonc semble être revenu à sa couleur initiale, il est à nouveau sectionné et le chronomètre est

arrêté une seconde fois. Le jonc est alors posé au sol et sa longueur totale est mesurée. Des tronçons de 2 cm sont découpés à 0, 25, 50, 75 et 100% de la longueur totale des joncs. La position d'un tronçon donné est ramenée à sa valeur en secondes par rapport au moment où le colorant a été introduit. La concentration en colorant dans chacun des tronçons est alors évaluée par analyse colorimétrique en utilisant un colorimètre Minolta, donnant les coordonnées $L^*a^*b^*$ de l'échantillon.

La teneur en colorant chocolat dans le flux de sortie est ici estimée par la mesure de la luminance. On suppose que la luminance varie linéairement avec la concentration en colorant chocolat, comme c'était le cas dans l'étude menée par Ziegler et Aguilar (2003). En l'absence de colorant, le mélange amidon/eau donne une valeur de L égale à 63 (+/- 1.5 suivant les conditions), notée $L_{\text{réf}}$.

Pour chaque essai, une courbe expérimentale donnant la luminance relative des joncs extrudés ($L_{\text{réf}}-L$) en fonction du temps après injection-impulsion du traceur coloré peut ainsi être reconstituée. Etant donné que l'on ne connaît pas précisément les quantités de colorant introduites, les courbes ne peuvent pas être directement comparées. Chacune d'entre elles doit être rapportée à la quantité totale de colorant introduite, que l'on peut estimer par un calcul des aires sous les courbes $L-L_{\text{réf}} = f(\text{temps})$. En supposant que la luminance relative des échantillons est proportionnelle à la concentration en traceur, on obtient les courbes de DTS en divisant les valeurs de $(L_{\text{réf}}-L)$ par l'aire sous la courbe $(L_{\text{réf}}-L)=f(\text{temps})$. Ayant obtenu des courbes de DTS, on en déduit des valeurs expérimentales du temps de séjour moyen et de la variance.

Soient t_{min} le temps écoulé au moment de l'apparition perceptible du traceur coloré dans le jonc en sortie de filière et t_{max} le temps écoulé à la fin de la présence perceptible du traceur coloré. La largeur de la distribution peut alors être approchée par la valeur $t_{\text{max}} - t_{\text{min}}$. Le temps de séjour médian est calculé par $0.5*(t_{\text{min}}+t_{\text{max}})$. Il ne correspond pas nécessairement au temps de séjour moyen, mais, obtenu facilement, il permet d'analyser rapidement l'effet des principaux paramètres opératoires du procédé sur le temps de séjour. Nous vérifierons par la suite que les valeurs t_{min} et t_{max} sont de bons indicateurs du temps de séjour moyen et de la largeur de la DTS.

II.3.3.2. Conditions opératoires

Le matériau utilisé pour cette série d'essais est l'amidon pré-gélatinisé. Une série de dix-neuf essais d'extrusion, notés de A1 à A19, sont réalisés avec différentes conditions opératoires. Les essais A1 à A8 sont réalisés en l'absence d'agent oxydant, alors que les essais A9 à A19 sont effectués en présence de 5% (massique sur base de biopolymère sec) d'agent oxydant, ce qui permet de voir si l'occurrence de la réaction d'oxydation a un effet sur la DTS.

Le système est d'abord mis à l'équilibre dans les conditions opératoires souhaitées. Les valeurs de débits testées sont 10, 15 et 20 kg/h, et les vitesses de rotation 150, 250, 350, 450 et 550 tr.min⁻¹ dans la mesure de ce qui est réalisable expérimentalement. Une large gamme de conditions opératoires est donc balayée (Tableau 11). Pour chaque essai sont mesurés les temps de séjour minimum (t_{\min}) et maximum (t_{\max}) de perception du traceur coloré en sortie et la longueur du jonc prélevé. La courbe de DTS est obtenue par la méthode décrite en II.3.3.1. Pour les essais A9 à A19, le débit de matière sèche en sortie est recalculé à partir de la masse des jongs récupérés en sortie et des temps de séjour minimum et maximum pour vérification.

L'essai A11 est la répétition de l'essai A10, l'essai A14 la répétition de l'essai A13 et l'essai A17 la répétition de l'essai A16. La répétition de ces quelques essais a pour but de vérifier que le système est bien en régime permanent.

Les dix-neuf essais sont ensuite simulés. Le nombre de RCPA nécessaire pour le modèle est déterminé à partir des courbes de DTS expérimentales, en minimisant l'écart entre la variance expérimentale et la variance obtenue par simulation. Les courbes de DTS simulées sont alors comparées aux courbes obtenues expérimentalement. Bien que le nombre de RCPA soit ajusté d'après les données expérimentales, cela n'affecte pas le caractère prédictif du modèle car le nombre de RCPA n'est ajusté qu'une seule fois. Toutes les simulations dans une large gamme de conditions opératoires sont effectuées avec le même nombre de RCPA.

Tableau 11. Conditions opératoires utilisées pour la validation du modèle d'écoulement

N° essai	% H ₂ O ₂	Débit visé (kg.h ⁻¹)	N (tr.min ⁻¹)
A1	0	10	150
A2	0	10	250
A3	0	15	250
A4	0	15	350
A5	0	15	450
A6	0	20	350
A7	0	20	450
A8	0	20	550
A9	5	10	150
A10	5	10	250
A11	5	10	250
A12	5	15	250
A13	5	15	350
A14	5	15	350
A15	5	15	450
A16	5	20	350
A17	5	20	350
A18	5	20	450
A19	5	20	550

II.4. Validation du modèle d'extrusion réactive

II.4.1. Introduction

La validation du modèle d'extrusion réactive consiste à vérifier la capacité du modèle à prédire l'efficacité d'une réaction donnée en fonction des conditions opératoires. La principale difficulté du procédé d'extrusion réactive réside dans le couplage entre les phénomènes réactionnels et les phénomènes de thermique et d'écoulement. Actuellement, un certain nombre de réactions conduites en extrusion réactive ont été modélisées avec succès en utilisant des approches monodimensionnelles fondées sur les lois de la mécanique des fluides. L'élaboration des modèles propres à ces réactions s'est appuyée sur des études au laboratoire de la rhéo-cinétique des systèmes réactifs considérés. Ces études ont permis l'estimation des paramètres rhéo-cinétiques.

C'est le cas notamment de la réaction de cationisation de l'amidon, dont la modélisation et la simulation à l'aide du logiciel Ludovic ont permis de fournir un modèle validé par des essais expérimentaux sur deux extrudeuses de tailles différentes (Tara (2005)). Afin de tester les potentialités de notre modèle, nous avons choisi d'y intégrer le modèle de cationisation d'amidon utilisé par Tara (2005) et de comparer les résultats de simulation avec les résultats de simulation fournis par le logiciel Ludovic d'une part, et d'autre part avec les résultats expérimentaux décrits dans les publications relatives à ces travaux.

Puis, nous en sommes venus au cas de la réaction d'oxydation de polysaccharides étudiée au CVG. Dans ce cas, les polymères étudiés peuvent être assez éloignés du modèle amidon. Ne disposant pas des moyens nécessaires pour l'obtention des lois cinétiques et rhéologiques, nous avons alors cherché à proposer une méthode d'ajustement des paramètres réactionnels fondée sur l'utilisation de paramètres du procédé et sur un nombre limité d'essais, de manière à tester le caractère prédictif de notre modèle.

II.4.2. Cas de la réaction de cationisation de l'amidon

Après avoir intégré le modèle rhéo-cinétique de cationisation dans notre modèle d'extrusion réactive, nous réalisons une série de simulations en utilisant USIM PAC. Les conditions

opératoires simulées seront celles étudiées par Tara (2005). Les résultats obtenus de simulation obtenus avec notre modèle seront comparés :

- avec les données expérimentales sur la cationisation de l'amidon présentées dans la thèse de Tara (2005) ;
- avec les résultats de simulations obtenues par Tara (2005) en utilisant le logiciel Ludovic.

Si les résultats de simulation obtenus en utilisant notre modèle permettent de reproduire de façon satisfaisante les résultats décrits dans la thèse de Tara (2005), alors nous aurons montré qu'un modèle fondé sur une approche mixte mécanique des fluides / génie des procédés peut être utilisé de façon légitime pour la simulation prédictive de procédés d'extrusion réactive, tout en présentant l'avantage d'une simplification des calculs.

Les extrudeuses utilisées dans les travaux de Tara (2005) sont d'une part une BC21 ($L/D=36$), et d'autre part une BC45 ($L/D=23$). Quatre profils de vis ont été étudiés sur la BC21. Dans le cadre de cette thèse, nous ne considérerons que deux de ces profils, notés « profil n°2 » (Tableau 12) et « profil n°3 » (Tableau 13) comme dans la thèse de Tara (2005) afin d'éviter toute confusion lors de la comparaison de nos résultats de simulation avec ceux obtenus par Tara (2005) en utilisant le logiciel Ludovic. Le profil de vis utilisé pour les essais sur la BC45 est présenté dans le Tableau 15. Les éléments restrictifs des différents profils sont soulignés. Les températures de régulation utilisées pour la BC21 sont présentées dans le Tableau 14 et celles utilisées pour la BC45 sont présentées dans le Tableau 16.

Tableau 12. Profil de vis n°2 utilisé pour la BC21 (Tara (2005))

Élément	Longueur (mm)	Nombre	Nombre de filets	Pas de vis (mm)	Angle de décalage (°)	Épaisseur (mm)	Longueur cumulée (mm)
Direct	50	5	2	33			250
Direct	50	2	2	25			350
Direct	25	4	2	25			450
Direct	25	1	2	16			475
Direct	50	2	2	16			575
Direct	25	3	2	16			650
<u>Malaxeur</u>	25	2	2		-45	5	700
Direct	50	2	2	33.0			800
Direct	25	2	2	25.0			850
Direct	25	2	2	16.6			900

Tableau 13. Profil de vis n°3 utilisé pour la BC21 (Tara (2005))

Élément	Longueur (mm)	Nombre	Nombre de filets	Pas de vis (mm)	Angle de décalage (°)	Épaisseur (mm)	Longueur cumulée (mm)
Direct	50	5	2	33			250
Direct	50	1	2	25			300
Direct	12.5	4	2	16			350
<u>Malaxeur</u>	25	2	2		-45	5	400
Direct	50	1	2	33			450
Direct	50	1	2	25			500
Direct	50	1	2	16			550
<u>Malaxeur</u>	50	1	2		-45	5	600
Direct	50	1	2	33			650
Direct	25	5	2	25			775
Direct	25	5	2	16			900

Tableau 14. Profil de température de régulation du fourreau pour la BC21 (Tara (2005))

Fourreau	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Température (°C)	60	40	80	80	80	80	80	80	80

Tableau 15. Profil de vis utilisé pour la BC45 (Tara (2005))

Elément	Longueur (mm)	Nombre	Nombre de filets	Pas de vis (mm)	Angle de décalage (°)	Epaisseur (mm)	Longueur cumulée (mm)
Direct	200	1	2	50			200
Direct	100	1	1	50			300
Direct	100	1	1	35			400
Direct	100	1	1	25			500
Direct	50	1	1	25			550
Direct	100	1	1	15			650
Direct	50	1	1	15			700
<u>Contre-filet</u>	50	1	1	15			750
Direct	100	1	1	50			850
Direct	100	1	1	35			950
Direct	100	1	1	25			1050
Direct	50	2	1	15			1150
Malaxeur	50	1	1		45	10	1200
<u>Contre-filet</u>	50	1	1	15			1250

Tableau 16. Profil de température de régulation du fourreau pour la BC45 (Tara (2005))

Fourreau	1	2	3	4	5
Température (°C)	40	80	80	80	80

Les conditions opératoires simulées, correspondant à des essais réalisés par Tara (2005), sont présentées dans le Tableau 17. Les paramètres variables dans cette série d'essais sont :

- l'extrudeuse utilisée ;
- le profil de vis ;
- le débit ;
- la vitesse de rotation ;
- la température de régulation du fourreau.

Tableau 17. Essais de cationisation par extrusion réactive réalisés par Tara (2005)

N° essai	Extrudeuse	Profil de vis	Débit (kg.h ⁻¹)	Vitesse de rotation (tr.min ⁻¹)	Température (°C)
1	BC21	3	2.7	400	80
2	BC21	3	3.5	400	80
3	BC21	3	4.6	400	80
4	BC21	3	5.4	400	80
5	BC21	3	2.7	150	80
6	BC21	3	2.7	300	80
7	BC21	3	2.7	400	130
8	BC21	2	2.7	400	80
9	BC45	-	9	240	130
10	BC45	-	20	240	130
11	BC45	-	32	240	130
12	BC45	-	45	240	130
13	BC45	-	20	100	130
14	BC45	-	20	175	130
15	BC45	-	20	240	130

II.4.3. Cas de la réaction d'oxydation de polysaccharides

La validation du modèle d'oxydation par extrusion réactive consiste à tester la capacité du modèle à prédire les transformations physico-chimiques subies par le matériau au cours de son passage dans l'extrudeuse en présence d'oxydant (dépolymérisation et formation de groupements fonctionnels carbonyles et carboxyles). Pour cette validation, nous nous sommes appuyés sur une série d'essais d'oxydation conduits au CVG. Etant donné que notre modèle comporte quelques paramètres ajustables, nous avons été conduits à proposer une méthode d'ajustement de ces paramètres, mais en veillant à limiter le nombre d'essais impliqués dans cette procédure d'ajustement, de manière à pouvoir évaluer le caractère prédictif du modèle.

II.4.3.1. Dispositif expérimental

Deux extrudeuses baxis corotatives ont été utilisées pour les essais d'oxydation réalisés au CVG : une extrudeuse Clextral BC21 et une extrudeuse Clextral EV32 (dimensions en annexe 4). Chacune des deux machines comporte un fourreau composé de différents modules pouvant être chauffés de manière indépendante. Les fourreaux et éléments de vis utilisés sont en Hastelloy, métallurgie inox résistante aux acides, bases et oxydants. Le profil de vis utilisé pour les essais d'oxydation sur la BC21 (Tableau 18) comporte, hormis la filière, trois zones restrictives constituées de contre-filets. Les températures de régulation du fourreau sont présentées dans le Tableau 20. Le profil de vis utilisé pour l'EV32 est présenté sur le Tableau 19.

Tableau 18. Profil de vis utilisé pour les essais d'oxydation sur la BC21

N°	Type	Longueur (mm)	Nombre de filets	Pas de vis (mm)	Angle de décalage (°)	Epaisseur (mm)
1	Direct	100	2	33.0		
2	Direct	50	2	25.0		
3	Direct	50	2	16.6		
4	Malaxeur	25	2		25.7	5
5	Direct	50	2	33.0		
6	Direct	50	2	25.0		
7	Direct	50	2	16.6		
8	Malaxeur	25	2		51.4	5
9	<u>Contre-filet</u>	25	2	25.0		
10	Direct	50	2	33.0		
11	Malaxeur	25	2		51.4	5
12	<u>Contre-filet</u>	25	2	25.0		
13	Direct	25	2	25.0		
14	Direct	25	2	16.6		
15	Malaxeur	25	2		51.4	5
16	Direct	75	1	12.5		
17	Malaxeur	25	2		77.1	5
18	<u>Contre-filet</u>	25	1	25.0		
19	Direct	50	1	12.5		
20	Direct	50	1	16.6		
21	Direct	75	1	25.0		

Tableau 19. Profil de vis utilisé pour les essais d'oxydation sur l'EV32

N°	Type	Longueur (mm)	Nombre de filets	Pas de vis (mm)	Angle de décalage (°)	Épaisseur (mm)
1	Direct	160	2	40		
2	Direct	96	2	32		
3	Direct	72	2	24		
4	<u>Malaxeur</u>	32	2		-45	6.4
5	<u>Malaxeur</u>	32	2		-45	6.4
6	<u>Malaxeur</u>	16	2		-45	3.2
7	Malaxeur	32	2		90	6.4
8	<u>Malaxeur</u>	32	2		-45	6.4
9	Direct	120	2	40		
10	<u>Contre-filet</u>	16	2	16		
11	Direct	80	2	40		
12	Direct	64	2	32		
13	Direct	48	2	24		
14	Direct	32	2	32		
15	Direct	48	2	16		
16	Direct	80	2	40		
17	Direct	64	2	32		
18	Direct	48	2	24		
19	Direct	40	2	40		
20	<u>Malaxeur</u>	32	2		-45	6.4
21	Malaxeur	32	2		90	6.4
22	Direct	24	2	24		
23	Malaxeur	32	2		-45	6.4
24	Malaxeur	16	2		90	3.2
25	<u>Contre-filet</u>	16	2	16		
26	Direct	120	2	40		
27	Direct	96	2	32		
28	Direct	24	2	24		
29	Direct	32	2	16		

Tableau 20. Profil de température de régulation du fourreau pour la BC21

Fourreau	2	3	4	5	6	7	8	9	Filière
Température (°C)	30	60	90	100	100	100	100	120	120

Tableau 21. Profil de température de régulation du fourreau pour l'EV32

Fourreau	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Température (°C)	25	45	60	60	70	75	80	80	80	45	80	60

L'EV32 présente un rapport L/D plus important que la BC21. Alors que le profil de la BC21 comporte cinq blocs malaxeurs de 25 mm de long, représentant une longueur totale de 125 mm d'éléments malaxeurs, le profil de vis de l'EV32 comporte neuf éléments malaxeurs, qui représentent une longueur axiale totale de 256 mm d'éléments malaxeurs.

Les paramètres mesurés lors des essais d'extrusion sont :

- l'intensité du courant circulant dans le moteur I_{moteur} (A)
- la puissance mécanique fournie par le moteur P_{moteur} (kW)
- la pression en butée $P_{butée}$ (bar)

L'énergie mécanique spécifique (EMS), mesure du travail mécanique fourni au produit et exprimée en kWh/kg, est calculée grâce à la relation suivante :

$$EMS = \frac{P_{moteur}}{Q_m} \quad (161)$$

où P_{moteur} (W) est la puissance du moteur et Q_m (kg.h⁻¹) est le débit massique de matériau traité.

La pression et la température matière sont mesurées à l'aide d'une sonde Dynisco TPT484-5M-6 positionnable sur les différents modules du fourreau ainsi que sur la filière.

II.4.3.2. Conditions opératoires pour les essais d'oxydation

Les matières premières utilisées pour les essais d'oxydation sont l'amidon pré-gélatinisé et la farine de konjac. L'agent oxydant utilisé est le peroxyde d'hydrogène (H₂O₂). Le Tableau 22 présente les conditions opératoires pour l'ensemble des essais d'oxydation réalisés. Les essais sont référencés de B1 à B27 afin d'éviter toute confusion avec les essais d'extrusion réalisés lors de l'étude expérimentale de l'effet des paramètres opératoires sur la DTS (§ II.3.3).

Les paramètres variables dans cette série d'essais sont :

- la nature du biopolymère ;
- le débit d'alimentation ;

- la vitesse de rotation des vis ;
- la teneur initiale en agent oxydant (exprimée en % massique de la fraction solide) ;
- la position d'injection de l'oxydant ;
- l'extrudeuse utilisée.

Les teneurs en eau ont dû être adaptées pour assurer la faisabilité de tous les essais dans les conditions opératoires proposées. La teneur en eau est susceptible d'avoir un effet sur l'efficacité de la réaction. En effet, l'augmentation de la teneur en eau tend à faire diminuer la viscosité du mélange, ce qui peut favoriser la diffusion des réactifs dans le milieu (et donc la réaction d'oxydation), réduire la puissance thermique générée par dissipation visqueuse et la dégradation mécanique, mais favoriser la dégradation thermique du biopolymère, comme observé par Van den Eijnde (2004). La réduction de la dissipation visqueuse peut conduire à une atténuation de la température du mélange, ce qui peut freiner la cinétique réactionnelle. Il est donc très difficile d'anticiper l'effet des variations de la teneur en eau sur le taux d'avancement de la réaction. Ne pouvant étudier tous les paramètres opératoires dans le cadre de cette thèse, nous n'avons pas étudié en détail l'effet de la teneur en eau sur le taux d'avancement de la réaction. Néanmoins, conscients que les essais d'oxydation de farine de konjac sur la BC21 et sur l'EV32 n'ont pas été réalisés exactement avec la même teneur en eau, nous analyserons l'effet potentiel de la teneur en eau sur le taux d'avancement de la réaction à la lumière des résultats présentés dans le troisième chapitre de ce mémoire.

Tableau 22. Essais d'oxydation en présence de peroxyde d'hydrogène

Essais	Matière première	Extrudeuse	Débit (kg.h ⁻¹)	Vitesse de rotation (tr.min ⁻¹)	% Matière sèche	% Oxydant	Position injection oxydant ^a
B1	amidon prégel	BC21	10	250	65	3	1
B2	amidon prégel	BC21	20	250	65	3	1
B3	amidon prégel	BC21	10	250	65	5	1
B4	amidon prégel	BC21	20	250	65	5	1
B5	amidon prégel	BC21	10	250	65	7	1
B6	amidon prégel	BC21	20	250	65	7	1
B7	konjac	BC21	10	250	40	0	1
B8	konjac	BC21	20	250	40	0	1
B9	konjac	BC21	10	250	40	3	1
B10	konjac	BC21	20	250	40	3	1
B11	konjac	BC21	10	250	40	5	1
B12	konjac	BC21	20	250	40	5	1
B13	konjac	BC21	10	250	40	7	1
B14	konjac	BC21	20	250	40	7	1
B15	konjac	EV32	22	200	50	0	1
B16	konjac	EV32	22	250	50	0	1
B17	konjac	EV32	22	300	50	0	1
B18	konjac	EV32	22	250	50	1	1
B19	konjac	EV32	18	250	50	1	1
B20	konjac	EV32	18	250	50	5	1
B21	konjac	EV32	18	200	50	5	1
B22	konjac	EV32	18	300	50	5	1
B23	konjac	EV32	22	250	50	1	2
B24	konjac	EV32	18	250	50	1	2
B25	konjac	EV32	18	250	50	5	2
B26	konjac	EV32	18	200	50	5	2
B27	konjac	EV32	18	300	50	5	2

^a : La position « 1 » correspond à une injection au niveau du premier fourreau (entre 0 et 100 mm de longueur de vis) et la position « 2 » à une injection au niveau du 4^{ème} fourreau (entre 400 et 600 mm de longueur de vis).

II.4.3.3. Méthodes de caractérisation du niveau de transformation des produits

La réaction d'oxydation se traduit par la formation de groupements carbonyles (CO) et carboxyles (COOH) et par une dépolymérisation partielle. Pour chaque essai, le niveau de

transformation du produit est donc caractérisé par la mesure de la teneur en groupements carbonyles et carboxyles ainsi que par la mesure de la viscosité en solution des biopolymères avant et après traitement oxydatif par extrusion réactive. Les valeurs expérimentales ainsi recueillies seront ensuite comparées aux valeurs obtenues par la simulation numérique des essais B1 à B27.

II.4.3.3.a. Mesure de la teneur en groupements carboxyles

La teneur en groupements carboxyles est mesurée par un dosage acido-basique en retour suivant la méthode utilisée par Wing et Willett (1997). A 100 mL d'eau sont ajoutés 1 g de produit extrudé sec et une solution de NaOH à 0.975 M afin de maintenir le pH supérieur à 10. Après 1 h d'agitation, le mélange est titré par une solution de HCl à 0.118 M en utilisant la phénolphtaléine¹⁶ comme indicateur coloré. La teneur en groupements carboxyles en mmol.g⁻¹ est donnée par :

$$[\text{COOH}] = (0.975 V_{\text{NaOH}} - 0.118 V_{\text{HCl}}) / m_{\text{éch}} \quad (162)$$

où V_{NaOH} (mL) est le volume total de solution de NaOH versée, V_{HCl} (mL) est le volume de solution de HCl versée et $m_{\text{éch}}$ (g) est la masse de l'échantillon de produit extrudé.

II.4.3.3.b. Mesure de la teneur en groupements carbonyles

La teneur en groupements carbonyles est également mesurée par un dosage en retour suivant la méthode utilisée par Wing et Willett (1997). Après séchage, 1 g de produit extrudé sec est introduit dans 300 mL d'eau et placé sous agitation jusqu'à solubilisation complète. Le pH est ensuite ajusté à 3,2 en utilisant une solution de HCl à 0.118 M. Puis 60 mL de solution de chlorhydrate d'hydroxylamine (50 g HONH₃⁺, Cl⁻ ; 4 g NaOH ; dilués dans 1 litre d'eau) sont ajoutés. Après chauffage à 40°C dans un four pendant 4 heures, l'excès d'hydroxylamine est dosé par ajout d'une solution de HCl à 0.118 M jusqu'à atteindre un pH de 3,2. Un échantillon de contrôle ne contenant pas d'extrudat est dosé de la même manière. Le pourcentage massique de groupements carbonyles est donné par :

$$\%(\text{CO}) = 0,118 \times M_{\text{CO}} \times (V_{\text{HCl,contr}} - V_{\text{HCl,éch}}) \times 100 / m_{\text{éch}} \quad (163)$$

où $V_{\text{HCl,contr}}$ (mL) est le volume de solution de HCl versée lors du titrage de la solution de contrôle ne contenant pas d'extrudat, $V_{\text{HCl,éch}}$ (mL) est le volume de solution de HCl versée lors du titrage de la solution contenant l'extrudat, $m_{\text{éch}}$ (g) est la masse de l'échantillon

¹⁶ La zone de virage de la phénolphtaléine est située entre un pH de 8.2 et un pH de 10.

d'extrudat introduit et M_{CO} ($= 0.028 \text{ g.mmol}^{-1}$) est la masse molaire des groupements carbonyles.

II.4.3.3.c. Mesure de la viscosité en solution et estimation de la masse molaire

La viscosité en solution des matériaux non transformés et des produits extrudés est mesurée suivant une méthode analogue à celle utilisée par Wing et Willett (1997). Les échantillons (5 g base sèche) sont placés dans 100 mL d'eau distillée (5% en poids) et laissés en agitation pendant une nuit afin de réaliser une solubilisation complète du produit. Puis le pH est ajusté à 9 par ajout d'une solution de NaOH à 1M. Puis, la viscosité à l'aide d'un viscosimètre rotatif Brookfield DV-II+ Pro à 20°C en utilisant le mobile n°4 à 100 tr.min⁻¹.

La mesure de la viscosité renseigne sur la taille des molécules contenues dans l'échantillon, et donc sur l'intensité de l'oxydation. En effet, dans les solutions diluées, les molécules de polymère prennent la forme de pelotes étendues qui s'interpénètrent (dans les solutions quasi-idéales, on suppose que les pelotes ne s'interpénètrent pas). La taille hydrodynamique des pelotes est fonction de la nature chimique du solvant et de la température. Dans un champ d'écoulement homogène, le solvant entraîne des points différents d'une pelote à des vitesses différentes, induisant sa rotation sur elle-même et par là-même un travail supplémentaire des forces de frottement entre le solvant et les macromolécules. L'augmentation de la consommation d'énergie du système se traduit par une augmentation de la viscosité. La viscosité spécifique η_{sp} traduisant l'accroissement relatif de la viscosité du fait de la présence des molécules de polymère, est donnée par :

$$\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} \quad (164)$$

où η (Pa.s) est la viscosité de la solution et η_0 (Pa.s) la viscosité du solvant.

η_{sp} dépend de la quantité de polymère dissous (donc à sa concentration c), et de la taille de la pelote qui est fonction de la masse molaire ; elle dépend pour une moindre part de la structure ramifiée de la chaîne.

La mesure de la viscosité en solution est à la base de la mesure de la masse molaire moyenne viscosimétrique M_v . Dans un certain domaine de concentration, on observe une variation linéaire du rapport η_{sp}/c , appelé indice de viscosité, avec la concentration. L'extrapolation linéaire à la concentration nulle permet de définir la viscosité intrinsèque $[\eta]$, que nous avons déjà introduite en I.2.3.3.a:

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\eta_{sp}}{c} \right) \quad (165)$$

Pour un couple polymère-solvant donné, $[\eta]$ est liée à la masse molaire par la relation de Mark-Houwink-Staudinger-Sakurada (MHSS) :

$$[\eta] = K_{MHSS} (M_v)^{\alpha_{MHSS}} \quad (166)$$

où K_{MHSS} et α_{MHSS} sont deux coefficients qui dépendent du système polymère-solvant et de la température, reflétant les conformations des molécules en solution.

Ainsi, connaissant les valeurs des paramètres de MHSS, la masse molaire moyenne viscosimétrique d'un polymère peut être déterminée grâce à la mesure de la viscosité intrinsèque. Cependant, la mesure de la viscosité intrinsèque nécessite d'utiliser des solutions suffisamment diluées pour se rapprocher d'une dilution infinie.

Ici, nous avons choisi d'estimer la viscosité intrinsèque des produits d'oxydation à partir de la mesure de la viscosité en solution à l'aide du viscosimètre Brookfield en utilisant la relation suivante, proposée par Kwei et al. (2000) (d'après Rinaudo (2006)) :

$$\eta_{sp} = c[\eta] \left(1 + k_\alpha (c[\eta]) + k_\beta (c[\eta])^2 + k_\gamma (c[\eta])^3 \right) \quad (167)$$

où c (g.ml^{-1}) est la concentration en polymère dans l'échantillon et k_α , k_β et k_γ sont trois paramètres tels que $k_\alpha=0.4$, $k_\beta=k_\alpha/2$!, et $k_\gamma=k_\alpha/3$!.

En admettant que la relation de MHSS valable pour le biopolymère natif peut être étendue au polymère transformé, c'est-à-dire oxydé et partiellement dépolymérisé, il nous est alors possible d'estimer la masse molaire moyenne en poids (M_w) des produits d'oxydation, que nous considérons comme étant voisine de la masse molaire moyenne viscosimétrique (M_v). Néanmoins, nous avons besoin de connaître les valeurs des paramètres de MHSS pour les matériaux étudiés, la farine de konjac et l'amidon pré-gélatinisé.

Le glucomannane, principal constituant de la gomme de konjac, a une masse molaire moyenne comprise entre 5×10^5 et 2×10^6 g.mol^{-1} . Li et Xie (2006) ont obtenu les valeurs suivantes pour les paramètres de MHSS du glucomannane de konjac : $K_{MHSS} = 5.96 \times 10^{-2}$ et $\alpha_{MHSS} = 0.7317$.

Pour estimer la masse molaire moyenne des échantillons d'amidon pré-gélatinisé avant et après oxydation, nous sommes partis des valeurs citées dans la littérature pour l'amylose par Rinaudo (2006) : $K_{MHSS} = 1.3 \times 10^{-2}$ et $\alpha_{MHSS} = 0.68$.

Nous proposons donc d'estimer la masse molaire moyenne du biopolymère avant et après transformation par extrusion réactive à partir de la mesure de la viscosité en solution et en utilisant les valeurs des paramètres de MHSS.

La méthode de mesure du niveau de transformation des produits est schématisée sur la Figure 53.

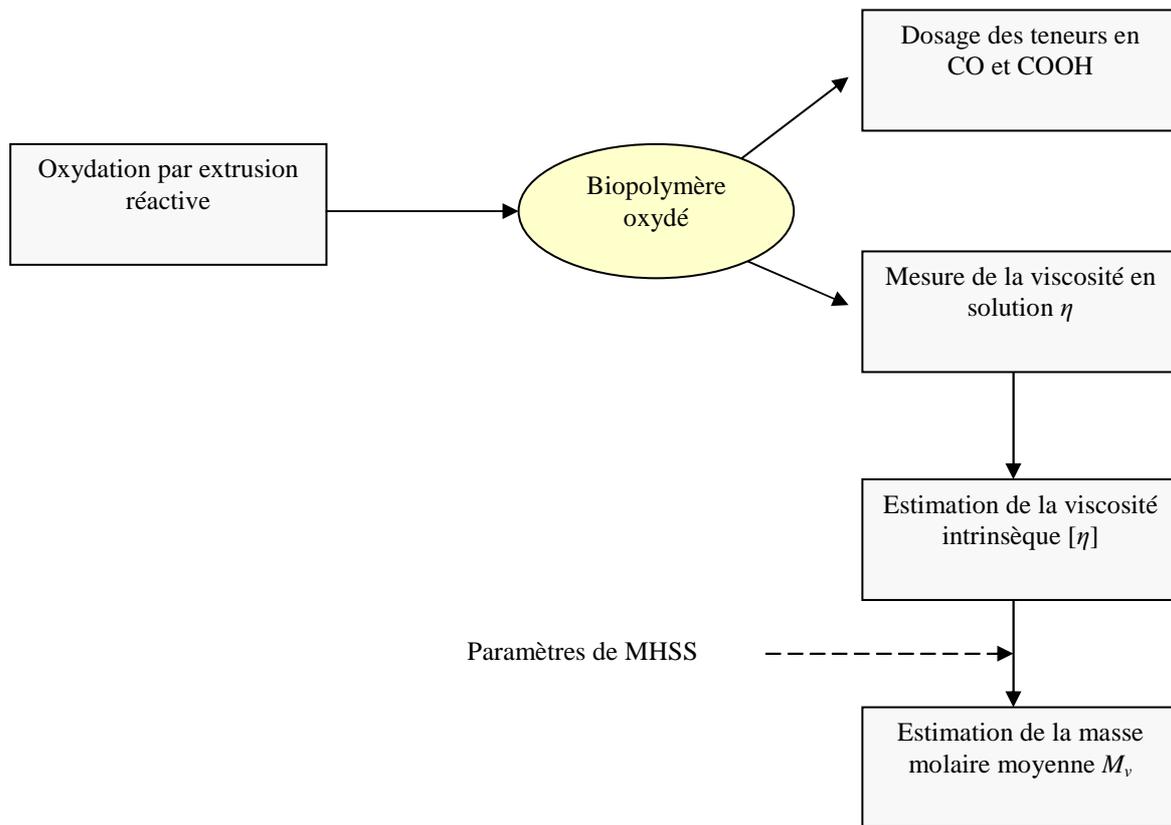


Figure 53. Méthode de caractérisation du niveau de transformation des produits d'oxydation par extrusion réactive

II.4.3.4. Ajustement des paramètres d'entrée du modèle

Avant de pouvoir simuler les différents essais d'oxydation, nous devons déterminer les valeurs des paramètres d'entrée du modèle à fournir au simulateur. Parmi ces paramètres, certains sont mesurés ou régulés (consignes), d'autres sont déterminés d'après des valeurs trouvées dans la littérature, et d'autres enfin doivent être ajustés d'après des données expérimentales. La liste des paramètres d'entrée à fournir pour la simulation, ainsi que leur mode de détermination, sont présentés dans le Tableau 23.

Tableau 23. Mode de détermination des valeurs des paramètres d'entrée du modèle

Paramètres	Valeurs fixes ou choisies par l'utilisateur (paramètres géométriques et conditions opératoires)	Valeurs trouvées dans la littérature	Valeurs à ajuster d'après données expérimentales
Dimensions générales <ul style="list-style-type: none"> Diamètre externe des vis Entraxe 	X		
Dimensions des éléments de vis <ul style="list-style-type: none"> Longueur Nombre filets Pas de vis Epaisseur des malaxeurs Angle de décalage des malaxeurs 	X		
Volume libre de la filière	X		
Nombre d'éléments de la zone d'alimentation	X		
Position d'injection des réactifs liquides	X		
Vitesse de rotation des vis	X		
Températures de régulation du fourreau	X		
Chaleur spécifique		X	
Conductivité thermique		X	
Nombre de réacteurs			X
Fractions amont/aval du débit			X
Constantes cinétiques <ul style="list-style-type: none"> κ_1 (oxydation dépolymérisante) κ_2 (oxydation non dépolymérisante) k_{30} et ζ (dégradation thermomécanique) 			X
Paramètres de la loi de viscosité (extension de la loi de Fox et Flory) <ul style="list-style-type: none"> K α 			X

Les paramètres à ajuster en utilisant des données expérimentales sont le nombre de RCPA, les fractions amont/aval des débits et les paramètres réactionnels, pour lesquels nous n'avons pas de données disponibles dans la littérature. Pour évaluer le caractère prédictif du modèle, le

nombre d'essais utilisés pour l'ajustement des paramètres d'entrée doit être le plus faible possible par rapport au nombre total d'essais réalisés.

II.4.3.4.a. Ajustement des paramètres liés à l'écoulement

Les paramètres d'écoulement à ajuster d'après des données expérimentales sont le nombre de RCPA du modèle et les fractions amont/aval des débits.

Idéalement, le nombre de RCPA doit être ajusté en minimisant l'écart entre la DTS mesurée et la DTS simulée. Si nous pouvons vérifier lors de la validation du modèle d'écoulement que les temps t_{\min} et t_{\max} , correspondant aux premier et derniers instants de perception du traceur coloré, sont bien représentatifs de la DTS globale, nous utiliserons ces valeurs pour ajuster le nombre de RCPA. Si ce n'est pas le cas, il faudra établir des courbes de DTS complètes, en utilisant le protocole proposé pour la validation du modèle d'écoulement (cf. § II.3.3.1).

Les valeurs utilisées ici pour les fractions amont et aval des débits sont présentées dans le Tableau 24. Elles ont été choisies suite à l'analyse de sensibilité et la confrontation de résultats de simulation aux mesures effectuées par Carneiro et al. (1999) pour différentes configurations de vis.

Tableau 24. Valeurs de x_{av} et x_{am} prises pour les simulations en fonction du type d'élément de vis

Type d'élément	x_{av}	x_{am}
Vis à pas direct	1	0
Malaxeurs +25.7° (BC21)	0.7	0
Malaxeurs +51.4° (BC21)	0.3	0.2
Malaxeurs +77.1° (BC21)	0.25	0.15
Malaxeurs -45° (EV32)	0.15	0.35
Malaxeurs +90° (EV32)	0.2	0.2

II.4.3.4.b. Ajustement des paramètres rhéocinétiques

Lorsque la teneur en oxydant dans le flux d'entrée est nulle, la dépolymérisation du matériau dans l'extrudeuse n'est due qu'aux effets du traitement thermomécanique. Les paramètres k_{30} et ζ peuvent donc être calés en estimant la diminution de la masse molaire moyenne du biopolymère après passage dans l'extrudeuse en l'absence d'agent oxydant. Pour pouvoir ajuster ces deux paramètres, deux essais (à deux vitesses de rotation différentes) sans oxydant sont nécessaires. L'ajustement se fait par simulations successives, de manière à minimiser

l'écart entre la masse molaire moyenne finale simulée et la masse molaire moyenne finale expérimentale pour les deux essais sans oxydant.

L'écart entre la masse molaire moyenne de l'extrudat après un essai en l'absence d'oxydant et après un essai en présence d'oxydant peut être attribuée à la réaction d'oxydation dépolymérisante, de constante de vitesse k_1 (avec $k_1 = \kappa_1 x$). L'ajustement du paramètre κ_1 se fait donc en minimisant l'écart entre les masses molaires moyennes mesurées et simulées pour deux essais, l'un sans oxydant et l'autre avec oxydant.

Le paramètre k_2 (avec $k_2 = \kappa_2 x$) correspond à la constante de vitesse d'oxydation non dépolymérisante, réaction se traduisant par l'incorporation de groupements CO et COOH sur le polymère. Pour ajuster le paramètre κ_2 , nous considérons les quantités de groupements CO et COOH « formés chimiquement », correspondant aux mesures des teneurs en groupements CO et COOH sur les produits auxquelles on a soustrait la teneur en groupements CO et COOH des produits extrudés en l'absence d'oxydant.

Les paramètres de la loi de Fox et Flory permettent d'établir le lien entre la masse molaire moyenne d'un polymère linéaire fondu et sa viscosité. Nous utilisons une extension de cette loi puisque nous ne sommes pas en présence d'un polymère linéaire fondu pur, mais d'un mélange d'eau, d'espèces réactives dues à la présence de l'oxydant et de polymère partiellement dépolymérisé pouvant présenter des ramifications. A priori, ces paramètres peuvent varier suivant la nature du biopolymère à transformer et la teneur en eau du mélange réactionnel. Pour ajuster ces deux paramètres, on utilise les valeurs d'EMS mesurées pour deux essais dont les masses molaires moyennes finales sont différentes. En effet, pour deux essais aboutissant à des taux de conversion finaux différents, l'écart entre les EMS mesurées nous renseigne sur l'impact de la réduction de la masse molaire moyenne sur la viscosité du matériau en cours de traitement.

La méthode d'ajustement des paramètres rhéo-cinétiques du modèle est schématisée sur la Figure 54.

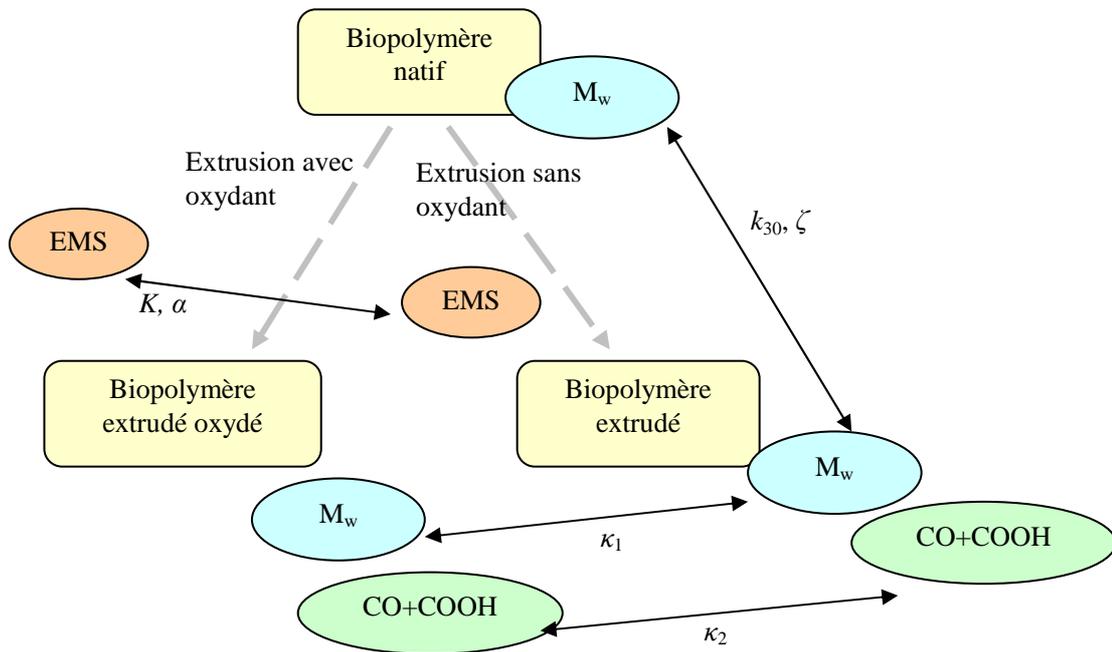


Figure 54. Représentation schématique de la méthode d'ajustement des paramètres rhéocinétiques

Dans le Tableau 25 sont présentés les essais utilisés pour l'ajustement des paramètres rhéocinétiques du modèle. Sur 81 valeurs expérimentales disponibles (correspondant à 3 paramètres mesurés pour 27 essais), nous en utilisons 9 (correspondant à 6 essais) pour ajuster l'ensemble des paramètres rhéocinétiques du modèle. Si les valeurs simulées pour l'ensemble des essais s'avèrent suffisamment proches des valeurs expérimentales, nous aurons alors montré la capacité de prédiction du modèle.

Tableau 25. Liste des essais d'oxydation signalant les données expérimentales utilisées pour l'ajustement des paramètres rhéocinétiques du modèle

Essais	Matière première	Extrudeuse	% Matière sèche	% Oxydant	Viscosité en solution	[CO + COOH] formés chimiquement (mol/kg solide)	EMS (Wh.kg ⁻¹)
B1	amidon prégel	BC21	65	3			K_{PG}
B2	amidon prégel	BC21	65	3			
B3	amidon prégel	BC21	65	5			
B4	amidon prégel	BC21	65	5			
B5	amidon prégel	BC21	65	7			
B6	amidon prégel	BC21	65	7			
B7	konjac	BC21	40	0	$k_{30,BC21}$		$K_{K40\%}$
B8	konjac	BC21	40	0			α
B9	konjac	BC21	40	3			
B10	konjac	BC21	40	3			
B11	konjac	BC21	40	5			
B12	konjac	BC21	40	5			
B13	konjac	BC21	40	7			
B14	konjac	BC21	40	7			
B15	konjac	EV32	50	0	$k_{30,EV32}$		
B16	konjac	EV32	50	0	ζ		
B17	konjac	EV32	50	0			
B18	konjac	EV32	50	1			
B19	konjac	EV32	50	1			
B20	konjac	EV32	50	5	κ_1	κ_2	$K_{K50\%}$
B21	konjac	EV32	50	5			
B22	konjac	EV32	50	5			
B23	konjac	EV32	50	1			
B24	konjac	EV32	50	1			
B25	konjac	EV32	50	5			
B26	konjac	EV32	50	5			
B27	konjac	EV32	50	5			

Remarque : pour simplifier l'approche, nous avons commencé par supposer que la réaction d'inactivation de l'oxydant (4^{ème} réaction du modèle réactionnel) était négligeable.

L'ajustement des valeurs des constantes cinétiques à partir d'essais d'extrusion réactive et non par l'obtention de courbes cinétiques au laboratoire en conditions isothermes présente deux avantages majeurs :

- 1/ les délais ainsi que le nombre et le coût des essais préliminaires à l'implémentation du modèle sont considérablement réduits ;
- 2/ les erreurs potentielles liées à l'utilisation de données recueillies dans des conditions différentes de celles rencontrées au cours du procédé d'extrusion sont évitées. Par exemple, en conditions d'extrusion, il est très probable que la diffusion des réactifs dans le mélange réactionnel soit un facteur limitant pour l'efficacité de la réaction visée. Si la valeur de la constante cinétique est ajustée directement d'après des données d'extrusion, alors ce phénomène est pris en compte dans la valeur de la constante cinétique ainsi calée. Si au contraire la valeur de la constante cinétique est déterminée d'après des essais en laboratoire à pression et température constantes et dans de meilleures conditions d'homogénéisation, alors la validité pour des conditions d'extrusion des constantes cinétiques ainsi obtenues n'est pas évidente. Il se peut que la constante cinétique ainsi obtenue ne soit valide qu'à l'échelle microscopique.

II.4.3.5. Simulation numérique dans USIM PAC

Les simulations des essais B1 à B27 sont réalisées en utilisant le modèle d'extrusion réactive décrit en II.2 et intégré dans le logiciel USIM PAC après avoir fourni le modèle de phase, les caractéristiques du flux d'entrée et les valeurs des paramètres d'entrée du modèle.

Les valeurs expérimentales et simulées de la masse molaire moyenne en poids finale, de la quantité totale de groupements fonctionnels CO et COOH formés et de l'EMS pour l'ensemble des essais expérimentaux sont alors comparées. Si les écarts entre les valeurs expérimentales et simulées s'avèrent suffisamment faibles, alors nous aurons montré la validité du modèle. Nous aurons montré qu'en ajustant quelques paramètres réactionnels à l'aide d'un nombre limité de données de procédé, nous avons pu obtenir un modèle à caractère prédictif.

II.4.3.6. Analyse de sensibilité sur le modèle d'oxydation par extrusion réactive

L'analyse de sensibilité sur le modèle complet d'oxydation par extrusion réactive après ajustement des paramètres a pour but de mieux maîtriser le système, en déterminant notamment les paramètres d'entrée ayant le plus d'influence sur les paramètres de sortie. L'objectif est également de vérifier que les effets prédits sont conformes aux données expérimentales et de mettre en évidence les voies à explorer dans une perspective d'optimisation du procédé.

Les valeurs de référence des paramètres d'entrée étudiés sont présentées dans le Tableau 26. Elles correspondent aux conditions de l'essai B20 réalisé au CVG (oxydation de farine de konjac sur l'extrudeuse EV32). Une à une, ces valeurs sont augmentées puis diminuées de 20%.

Tableau 26. Liste des paramètres d'entrée étudiés (analyse sur modèle complet d'oxydation par extrusion réactive)

Nom	Définition	Valeur de référence	Unité
F_0	Débit massique total d'alimentation	18	kg/h
N	Vitesse de rotation des vis	250	tr/min
κ_1	Constante de vitesse réaction 1 (oxydation dépolymérisante)	5.0×10^{-7}	$\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$
κ_2	Constante de vitesse réaction 2 (oxydation non dépolymérisante)	1.2×10^{-5}	$\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$
k_{30}	Constante de vitesse réaction 3 (dégradation thermomécanique)	5.0×10^{-9}	$\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^{\zeta-1}$
ζ	Paramètre traduisant l'influence de la vitesse de cisaillement sur la dégradation thermomécanique	2	-
K	Premier paramètre de la loi de Fox et Flory	600	-
α	Second paramètre de la loi de Fox et Flory	0.1	-
$c_{ox,ini}$	Teneur initiale en oxydant	5	% en poids

Les effets des variations des paramètres d'entrée du système sur les résultats de simulation sont analysés à l'aide des indicateurs suivants :

- le taux de remplissage global ;
- la pression maximale atteinte au cours du procédé ;
- la température moyenne ;
- l'énergie mécanique spécifique ;
- la vitesse de cisaillement moyenne ;
- la viscosité finale ;
- les masses molaires moyennes en nombre et en poids finales ;
- la somme des teneurs finales en groupements carbonyles et carboxyles;
- le temps de séjour moyen ;
- la variance de la DTS ;
- le taux de recyclage de matière vers l'amont.

II.5. Nomenclature

Lettres romaines

A	Groupement hydroxyle de l'amidon
$[A]_0$	Teneur initiale en groupements hydroxyles libres
B	Pas de vis (m)
c	Concentration en polymère dans la solution (g.ml ⁻¹)
$c_{ox,i}$	Concentration en oxydant dans le réacteur i
$c_{ox,ini}$	Concentration initiale en oxydant
C	Réactif utilisé pour la cationisation de l'amidon
$[C]_0$	Teneur initiale en réactif pour la cationisation de l'amidon
C_p	Capacité calorifique (J.kg ⁻¹ .K ⁻¹)
D	Groupement cationique sur l'amidon
DS	Degré de substitution
DS_{th}	Degré de substitution théorique
E_a	Energie d'activation (J.mol ⁻¹)
EMS	Energie mécanique spécifique (Wh.kg ⁻¹)
ETS	Energie thermique spécifique (Wh.kg ⁻¹)
F_0	Débit volumique d'alimentation (m ³ .s ⁻¹)
$F_{d,i}$	Débit de cisaillement issu du réacteur i (m ³ .s ⁻¹)
$F_{r,i}$	Débit de reflux issu du réacteur i (m ³ .s ⁻¹)
$F_{d,i}^{am}$	Débit de cisaillement issu du réacteur i orienté vers l'amont (m ³ .s ⁻¹)
$F_{d,i}^{av}$	Débit de cisaillement issu du réacteur i orienté vers l'aval (m ³ .s ⁻¹)
$F_{r,i}^{am}$	Débit de reflux issu du réacteur i orienté vers l'amont (m ³ .s ⁻¹)
$F_{r,i}^{av}$	Débit de reflux issu du réacteur i orienté vers l'aval (m ³ .s ⁻¹)
$F_{p,i}$	Débit de reflux au niveau d'une jonction vis directe/vis inverse (m ³ .s ⁻¹)
F_{fp}	Débit dans la filière (m ³ .s ⁻¹)
G_i	Teneur en groupements fonctionnels CO et COOH dans un réacteur i
H_i	Profondeur du chenal dans l'élément de vis représenté par le réacteur i (m)
I_p	Index de polydispersité
k_{cat}	Constante de vitesse de la réaction de cationisation de l'amidon
k_1	Constante de vitesse de la réaction d'oxydation dépolymérisante (m ³ .mol ⁻¹ .s ⁻¹)
k_2	Constante de vitesse de la réaction d'oxydation non dépolymérisante (m ³ .mol ⁻¹ .s ⁻¹)
k_3	Constante de vitesse de la réaction de dégradation thermomécanique (s ⁻¹)
k_{30}	Paramètre préexponentiel de la constante de vitesse de la réaction de dégradation

	thermomécanique ($\text{mol.kg}^{-1}.\text{s}^{\zeta-1}$)
K	Paramètre préexponentiel pour la loi de viscosité en fonction de la masse molaire (extension de la loi de Fox et Flory)
K_0	Indice de consistance pour la loi de viscosité
K_{MHSS}	Premier paramètre de la loi de Mark-Houwink
$K_{d,i}$	Paramètre géométrique pour le débit de cisaillement sortant du réacteur i
$K_{p,i}$	Paramètre géométrique pour le débit de Poiseuille au niveau des jonctions vis directe/vis inverse
K_{fp}	Paramètre géométrique caractéristique de la filière
$K_{r,i}$	Paramètre géométrique pour le débit de reflux
L	Longueur de vis (m)
L_i	Longueur de l'élément de vis représenté par le réacteur i (m)
m	Coefficient indiquant le mode de scission des chaînes du polymère (-)
m_0	Indice de pseudoplasticité
m_i	Nombre de chenaux de vis parallèles indépendants dans l'élément de vis représenté par le réacteur i (-)
M_c	Masse moléculaire critique pour les enchevêtrements (g.mol^{-1})
M_n	Masse molaire moyenne en nombre (g.mol^{-1})
M_v	Masse molaire moyenne viscosimétrique (g.mol^{-1})
M_w	Masse molaire moyenne en poids (g.mol^{-1})
n	Nombre de RCPA (-)
N	Vitesse de rotation (tr.s^{-1})
$p(x)$	Fonction de distribution des masses molaires
$p^{(0)}$	Moment d'ordre zéro de la distribution des masses molaires (mol.m^{-3})
$p^{(1)}$	Moment d'ordre un de la distribution des masses molaires (kg.m^{-3})
$p^{(2)}$	Moment d'ordre deux de la distribution des masses molaires
$p^{(n)}$	Moment d'ordre n de la distribution des masses molaires
P_i	Pression dans le réacteur i (Pa)
P_0	Pression atmosphérique (Pa)
P_{fil}	Pression matière en amont de la filière (Pa)
q_i^{cis}	Puissance générée par dissipation visqueuse dans le réacteur i (W)
$Q_{out,i}$	Débit net du réacteur i vers le réacteur $i+1$ ($\text{m}^3.\text{s}^{-1}$)
$Q_{in,i}$	Débit net du réacteur $i+1$ vers le réacteur i ($\text{m}^3.\text{s}^{-1}$)
Q_m	Débit massique (kg.h^{-1})
R	Constante des gaz parfaits
R_e	Rayon extérieur des vis (m)
S_l	Section libre de l'espace entre les vis et le fourreau (m^2)
S_{fm}	Surface de contact fourreau/matière (m^2)
t	Temps (s)
t_{min}	Temps écoulé au début de la perception du traceur coloré en sortie (s)

t_{\max}	Temps écoulé à la fin de la perception du traceur coloré en sortie (s)
t_s	Temps de séjour (s)
T_{amb}	Température ambiante (K)
T_f	Température de régulation du fourreau (K)
T_i^f	Température du fourreau au niveau du réacteur i (K)
T_i	Température matière dans le réacteur i (K)
U_f	Coefficient de transfert de chaleur matière/fourreau ($W.m^{-2}.K^{-1}$)
V_i	Volume libre du réacteur i (m^3)
v	Vitesse d'avancée des filets de vis ($m.s^{-1}$)
v_A	Vitesse de disparition des groupements hydroxyles de l'amidon
V_{fil}	Volume libre de la filière (m)
V_i	Volume libre du réacteur i (m)
W_i	Largeur du chenal de l'élément de vis représenté par le réacteur i (m)
x	Masse molaire ($g.mol^{-1}$)
x_{am}	Proportion du débit de cisaillement orientée vers l'aval (-)
x_{av}	Proportion du débit de cisaillement orientée vers l'amont (-)
X	Viscosité intrinsèque relative (-)
y	Taux de remplissage (-)
y_j	Taux de remplissage du réacteur i (-)

Lettres grecques

α	Second paramètre de la loi de viscosité en fonction de la masse molaire (extension de la loi de Fox et Flory)
α_{MHSS}	Second paramètre de la loi de Mark-Houwink
$\dot{\gamma}$	Vitesse de cisaillement (s^{-1})
ΔT	Variation de température entre l'entrée et la sortie de l'extrudeuse (K)
κ_1	Paramètre préexponentiel pour la constante de vitesse de la réaction d'oxydation dépolymérisante ($m^3.kg^{-1}.s^{-1}$)
κ_2	Paramètre préexponentiel pour la constante de vitesse de la réaction d'oxydation non dépolymérisante ($m^3.kg^{-1}.s^{-1}$)
λ	Conductivité thermique ($W.m^{-1}.K^{-1}$)
λ_j	Paramètre permettant de traduire l'effet de la masse molaire sur la vitesse de la réaction de constante de vitesse k_j
ζ	Paramètre donnant la relation entre la constante de vitesse k_3 et la vitesse de cisaillement
η	Viscosité (Pa.s)
$[\eta]$	Viscosité intrinsèque ($ml.g^{-1}$)

η_0	Viscosité à vitesse de cisaillement nulle (Pa.s)
η_i	Viscosité dans le réacteur i
η_{sp}	Viscosité spécifique (-)
ϕ_i	Angle que fait le filet avec un plan perpendiculaire à l'axe des vis (rad)
σ^2	Variance de la distribution des masses molaires
τ_{max}	Contrainte de cisaillement maximale (Pa)
ρ	Masse volumique (kg.m ⁻³)
χ	Paramètre donnant la relation entre l'efficacité réactionnelle, le DS et le DS _{th} pour la réaction de cationisation de l'amidon
$\Omega(x,x')$	Facteur stœchiométrique de fragmentation

II.6. Références bibliographiques

- Ayoub, A. 2004. *Synthèse, structure et propriétés des amidons modifiés en milieu fondu peu hydraté*. Thèse. Université de Reims Champagne-Ardenne. France.
- Berzin, F. 1998. *Etude expérimentale et modélisation d'une opération d'extrusion réactive*. Thèse. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris. France.
- Berzin, F., A. Tara, L. Tighzert, B. Vergnes. 2007. Computation of starch cationization performances by twin-screw extrusion. *Polymer Engineering and Science*. 47. 2. pp 112-117.
- Berzin, F., A. Tara, B. Vergnes. 2007. Optimization and scale-up of starch cationization in a twin-screw extruder. *Polymer Engineering and Science*. 47. 6. pp 814-823.
- Beyer, M.K. 2000. The mechanical strength of a covalent bond calculated by density function theory. *Journal of Chemical Physics*. 112. 17. pp 7307-7312.
- Biesenberger, J.A., D.H. Sebastian. 1983. *Principles of polymerization engineering*. New York. John Wiley & Sons.
- Carneiro, O.S., G. Caldeira, J.A. Covas. 1999. Flow patterns in twin-screw extruders. *Journal of Materials Processing Technology*. 92. 93. pp 309-315.
- Choulak, S. 2004. *Modélisation et commande d'un procédé d'extrusion réactive*. Thèse. Université Claude Bernard - Lyon 1. France.
- Chung, C.I. 2000. *Extrusion of polymers: theory and practice*. SPE Books.
- Colonna, P., C. Mercier. 1983. Macromolecular modifications of manioc starch components by extrusion-cooking with and without lipids. *Carbohydrate Polymers*. 3. pp 87-108.
- Della Valle, G., A. Koslowski, P. Colonna, J. Tayeb. 1989. Starch transformation estimated by the energy balance of a twin-screw extruder. *Lebensm. Wiss.u-technol*. 22. pp 279-286.

Diosady, L.L., D. Paton, N. Rosen, L.J. Rubin, C. Athanassoulis. 1985. Degradation of wheat starch in a single-screw extruder: mechano-kinetic breakdown of cooked starch. *Journal of Food Science*. 50. 6. pp 1697-1699.

Fox, T.G., P.J. Flory. 1951. Further studies on the melt viscosity of polyisobutylene. *Journal of Physical and Colloid Chemistry*. 55. 2. pp 221-234.

Gogoi, B.K., L.K. Yam. 1994. Relationship between residence time and process variables in a corotating twin-screw extruder. *Journal of Food Engineering*. 21. pp 177-196.

Grandbois, M., M.K. Beyer, M. Rief, H. Clausen-Schaumann, H.E. Gaub. 1999. How strong is a covalent bond? *Science*. 283. pp 1727-1730.

Himmelblau, D.M., K.B. Bischoff. 1968. *Process analysis and simulation: deterministic systems*. John Wiley & Sons.

Jellinek, H.H.G. 1955. Degradation of vinyl polymers, Academic Press, N.Y.

Kwei, T.K., M. Nakazawa, S. Matsuoka, M.K. Cowman, Y. Okamoto. 2000. Concentration demendance of solution viscosities of rigid rod polymers. *Macromolecules*. 33. 2. pp 235-236.

Li, B., B.J. Xie. 2006. Single molecular chain geometry of konjac glucomannan as an high quality dietary fiber in Easy Asia. *Food Research International*. 39. pp 127-132.

Liu, H., K.E. Thompson. 2002. Numerical modelling of reactive polymer flow in porous media. *Computers & Chemical Engineering*. 26. pp 1595-1610.

McCoy, B.J., M. Wang. 1994. Continuous mixture fragmentation kinetics: particle size reduction and molecular cracking. *Chemical Engineering Science*. 49. pp 3773-3785.

McCoy, B.J., Madras G. 1997. Degradation kinetics of polymers in solution: dynamics of molecular weight distributions. *AIChEJ*. 43. pp 802-810.

Pantano, I.A.G, M.F. Diaz, A. Brandolin, C. Sarmoria. 2009. Mathematical modelling of the catalytic degradation of polystyrene in the presence of aluminum chloride. *Polymer Degradation and Stability*. 94. pp 566-574.

Parker, R., A.L. Ollett, A.C. Smith. 1990. Starch melt rheology: measurement, modelling and applications to extrusion processing. In P. Zeuthen. *Processing and quality of foods*. pp. 1290-1295. London, Elsevier.

Parovuori, P., A. Hamunen, P. Forssell, K. Autio, K. Poutanen. 1995. Oxidation of potato starch by hydrogen peroxide. *Starch/Stärke*. 47. pp 19-23.

Rinaudo, M. 2006. Polysaccharides. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, vol. 20, 5e éd. pp 549-586. John Wiley & Sons.

Tara, A. 2005. *Modification chimique de l'amidon par extrusion réactive*. Thèse. Université de Reims Champagne Ardenne. France.

Tadmor, Z., C.G. Gogos. 2006. *Principles of polymer processing*. Wiley. 2^{ème} édition.

Tolvanen, P., P. Mäki-Arvela, A.B. Sorokin, T. Salmi, D.Y. Murzin. 2009. Kinetics of starch oxidation using hydrogen peroxide as an environmentally friendly oxidant and an iron complex as a catalyst. *Chemical Engineering Journal*. 154. 1-3. pp 52-59.

Van den Einde, R.M. 2004. Molecular modification of starch during thermomechanical treatment. Thèse. Wageningen University. Pays-Bas.

Vergnes, B., M. Chapet. 2001. Procédés d'extrusion baxis. *Techniques de l'Ingénieur* AM3653.

Vergnes, B., F. Berzin. 2006. Modeling of reactive systems in twin-screw extrusion: challenges and applications. *Compte Rendus Chimie*. 9. 11-12. pp 1409-1418.

Wing, R.E., J.L. Willett. 1997. Water soluble oxidized starches by peroxide reactive extrusion. *Industrial Crops and Product*. 7. pp 45-52.

Wong, A.C.Y, T. Liu, F. Zhu. 2000. Solid transportation in the feeding zone of intermeshing co-rotating twin-screw extruders. *Journal of Polymer Research*. 7. 3. pp 135-147.

Zabisky, R.C.M., W.M. Chan, P.E. Gloor, A. E. Hamielec. 1992. A kinetic model for olefin polymerization in high pressure tubular reactors: a review and update. *Polymer*. 33, pp 2243-2262.

Ziegler, G.R., C.A. Aguilar. 2003. Residence time distribution in a co-rotating, twin-screw continuous mixer by the step change method. *Journal of Food Engineering*. 59. pp 161-167.

III. Résultats et discussion

III.1. Validation du modèle d'écoulement

La première partie de la validation du modèle d'écoulement a consisté en une analyse de sensibilité sur les paramètres d'entrée du modèle (non réactif), selon la méthodologie présentée en II.3.2.

III.1.1. Analyse de sensibilité sur le modèle d'extrusion (non réactive)

Le Tableau 27 présente l'effet d'une augmentation de 20% des valeurs des paramètres d'entrée du modèle d'extrusion baxis sur les principaux paramètres de sortie. Le Tableau 28 présente les effets d'une diminution de 20% des valeurs des paramètres d'entrée du modèle. Le nombre de RCPA utilisés est identique pour toutes les simulations.

Tableau 27. Effets d'une augmentation de 20% des valeurs des paramètres du modèle

Paramètre étudié	Temps de séjour moyen	Variance de la DTS	Taux de remplissage global	EMS	Taux de recyclage interne	Vitesse de cisaillement moyenne	Température maximale	Pression maximale
F_0	- 11.6	- 29.3	+ 7.4	- 10.5	- 16.7	0	0	+ 7.1
N	- 4.4	- 1.6	- 6.2	+ 35.0	+ 19.9	+ 20.0	+ 10.9	+ 12.4
ρ	+ 13.8	+ 42.1	- 6.2	- 6.3	+ 19.9	0	- 1.6	- 5.9
C_p	0	0	0	0	0	0	- 2.1	0
λ	0	0	0	0	0	0	- 2.9	0
η	0	0	0	+ 20.0	0	0	+ 5.7	+ 19.5
T_f	0	0	0	0	0	0	+ 14.0	0
K_{fp}	- 0.1	- 0.3	- 0.1	- 0.2	- 0.6	0	0	0
V_{fil}	+ 4.2	0	0	0	0	0	0	0

Tableau 28. Effets d'une diminution de 20% des valeurs des paramètres du modèle

Paramètre étudié	Temps de séjour moyen	Variance de la DTS	Taux de remplissage global	EMS	Taux de recyclage interne	Vitesse de cisaillement moyenne	Température maximale	Pression maximale
F_0	+ 17.3	+ 53.8	- 7.5	+ 15.6	+ 24.9	0	+ 0.5	- 7.1
N	+ 6.7	+ 2.7	+ 9.2	- 30.1	- 20.1	- 20.0	- 9.4	- 12.4
ρ	- 13.9	- 34.6	+ 9.2	+ 9.3	- 20.1	0	+ 2.3	+ 8.9
c_p	0	0	0	0	0	0	+ 3.2	0
λ	0	0	0	0	0	0	+ 4.3	0
η	0	0	0	- 20.0	0	0	- 5.7	- 19.5
T_f	0	0	0	0	0	0	- 13.8	0
K_{fp}	+ 0.2	+ 0.5	+ 0.2	+ 0.3	+ 0.9	0	0	0
V_{fil}	- 4.2	0	0	0	0	0	0	0

III.1.1.1. Effet du débit d'alimentation

L'augmentation du débit d'alimentation entraîne ici une augmentation du taux de remplissage des réacteurs (Figure 55) et une diminution du temps de séjour moyen et de la dispersion de la courbe de DTS (Figure 56).

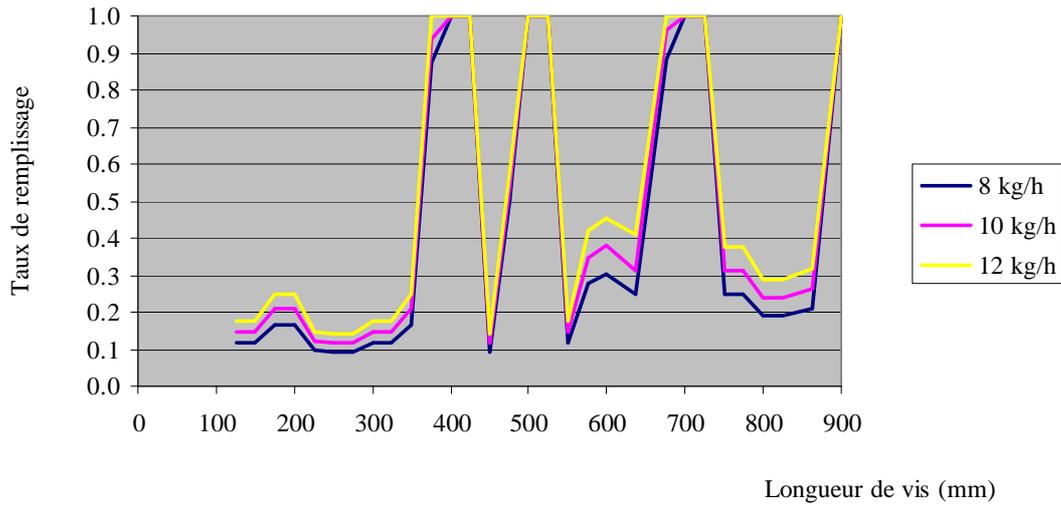


Figure 55. Effet du débit d'alimentation sur le taux de remplissage

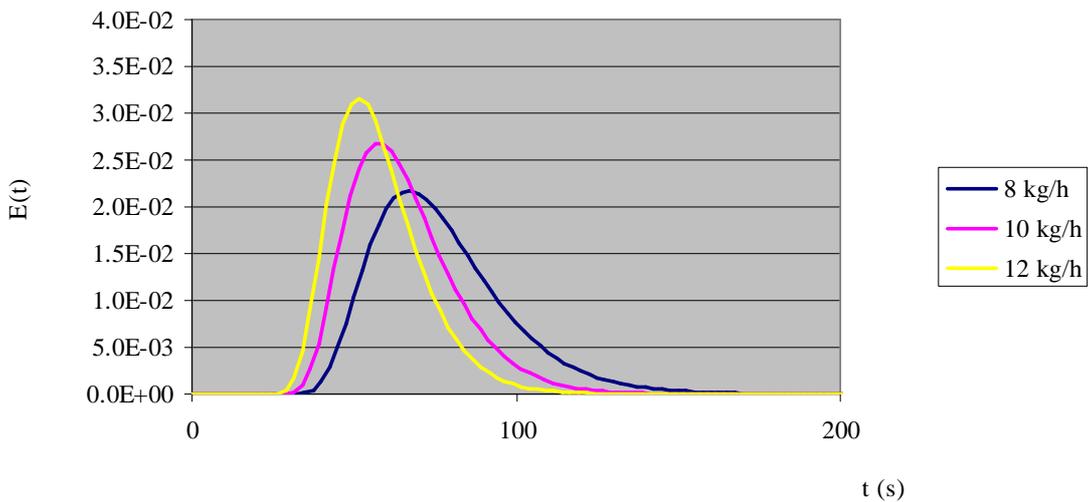


Figure 56. Effet du débit d'alimentation sur la DTS

Dans la littérature, de nombreuses études concordent sur le fait que l'augmentation du débit d'alimentation entraîne une diminution du temps de séjour moyen (Kao et Allison (1984) ; Yeh et al. (1992) ; Ainsworth et al. (1997) ; Unlu et Faller (2002)). Bien que le débit d'alimentation soit souvent cité comme étant le paramètre le plus influent sur le temps de séjour moyen (Yeh et al. (1992) ; Ainsworth et al. (1997) ; Gasner et al. (1999) ; Unlu et Faller (2002)), pour certains auteurs, en revanche, l'effet de la vitesse de rotation est prédominant (Gogoi et Yam (1994) ; De Ruyck (1997)). Ces contradictions sont liées au fait que les différentes études n'ont pas été menées avec les mêmes profils de vis, conditions opératoires ou matériaux. Dans notre étude, l'effet du débit sur le temps de séjour moyen est plus marqué que celui de la vitesse de rotation des vis.

Le temps de séjour moyen d'un fluide dans un réacteur continu est déterminé par le rapport entre le volume occupé par la matière et le débit volumique. Si le volume de matière contenue dans le réacteur est constant, alors le temps de séjour moyen diminue lorsque le débit volumique augmente. Cependant, l'extrudeuse baxis corotative fonctionne avec un remplissage partiel qui dépend des conditions opératoires. Lorsque l'on augmente le débit d'alimentation, la fraction remplie de l'extrudeuse et donc le volume occupé par la matière traitée augmentent. C'est donc l'évolution relative de ces deux paramètres qui conditionne la variation du temps de séjour moyen en fonction du débit. Kao et Allison (1984) observent que lorsque l'on triple le débit, le remplissage de l'extrudeuse est seulement doublé, ce qui conduit à une diminution du temps de séjour moyen. Ici, l'augmentation du débit d'alimentation de 20 % entraîne une augmentation de 7.4 % du taux de remplissage global de la machine, ce qui fait que le temps de séjour moyen ne diminue que de 11.6 % (Tableau 27). La diminution de la dispersion lorsque l'on augmente le débit d'alimentation a été observée par de nombreux auteurs (Yeh et al. (1992) ; De Ruyck (1997) ; Ainsworth et al. (1997) ; Choudhury et Gautam (1998)). Elle s'explique par le fait que lorsque le débit d'alimentation augmente, le comportement hydrodynamique de l'extrudeuse se rapproche de celui d'un réacteur de type piston. Ceci se traduit dans notre modèle par une diminution du taux de recyclage interne de 16.7 % lorsque le débit volumique augmente de 20 % (Tableau 27).

L'augmentation du débit provoque une augmentation de la pression au niveau des zones remplies et juste avant la filière (Figure 57), conformément aux lois d'écoulement d'un fluide à travers un tube.

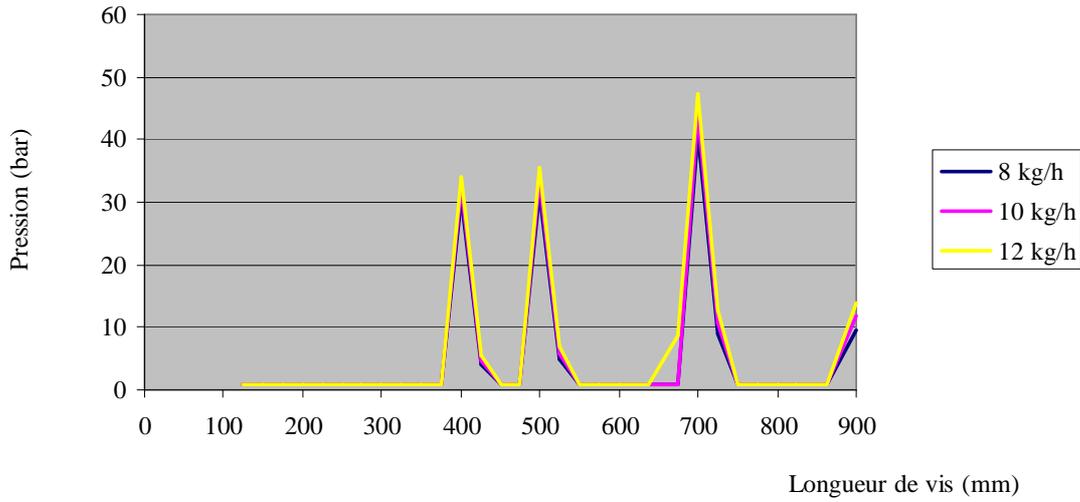


Figure 57. Effet du débit d'alimentation sur la pression

Avant la première zone entièrement remplie du profil, la température matière ne varie pas avec le débit massique d'alimentation (Figure 58). En effet, tant qu'il n'y a pas de reflux, la température matière calculée ne change pas avec le débit.

Le bilan thermique dans un réacteur i s'écrit :

$$0 = \rho Q_{out,i-1} \times C_p (T_{i-1} - T_i) + \rho Q_{in,i} \times C_p (T_{i+1} - T_i) + U_f y_i S_{fm} (T_i^f - T_i) + y_i q_i^{cis} \quad (168)$$

Or tant qu'il n'y a pas de reflux (remplissage partiel) ceci équivaut à :

$$0 = \rho K_{d,i} N y_i V_i \times C_p (T_{i-1} - T_i) + U_f y_i S_{fm} (T_i^f - T_i) + y_i q_i^{cis} \quad (169)$$

ce qui s'écrit également :

$$T_i = T_{i-1} + \frac{U_f S_{fm} (T_i^f - T_i) + q_i^{cis}}{\rho K_{d,i} N V_i \times C_p} \quad (170)$$

Ainsi, tant que l'on n'a pas atteint le premier élément restrictif du profil, la température matière calculée dans le réacteur i ne dépend pas du débit volumique F_0 .

La température matière calculée dans la suite du profil de vis varie très légèrement avec le débit (Figure 58), mais cette différence s'estompe vers la fin du profil.

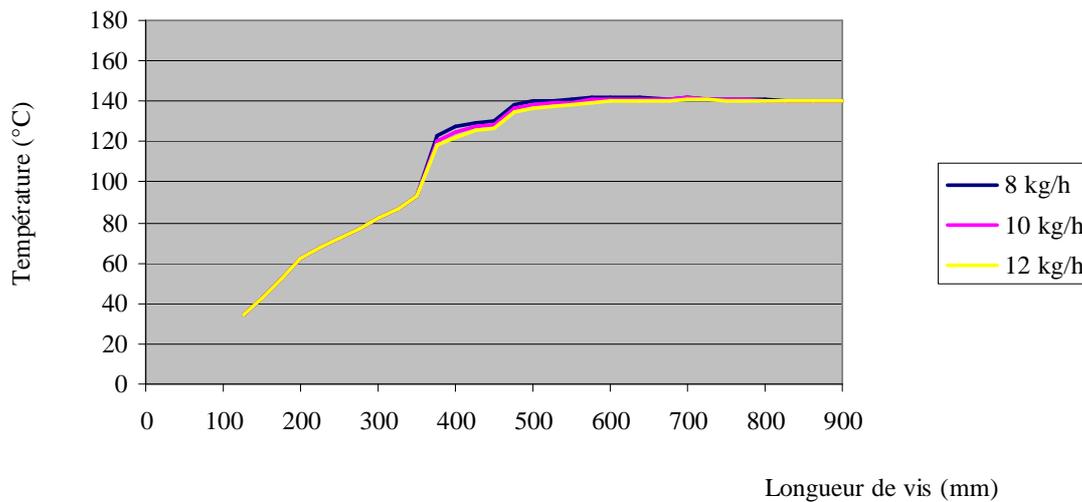


Figure 58. Effet du débit d'alimentation sur la température matière

L'EMS (énergie mécanique spécifique), correspondant à l'énergie mécanique absorbée par kg de matière traitée, diminue ici lorsque le débit augmente (Tableau 27). Cette tendance est conforme aux observations expérimentales décrites dans la littérature (Unlu et Faller (2002)).

III.1.1.2. Effet de la vitesse de rotation des vis

L'augmentation de la vitesse de rotation des vis se traduit par une diminution du taux de remplissage des éléments de vis et donc de la longueur axiale remplie de l'extrudeuse (Figure 59). Le taux de remplissage global diminue ici de 6.2 % (Tableau 27). Le temps de séjour moyen étant déterminé par le rapport entre le volume occupé par la matière et le débit volumique, il s'ensuit une diminution de 4.4 % du temps de séjour moyen. Cette diminution du temps de séjour moyen lors d'une augmentation de la vitesse de rotation a été observée par de nombreux auteurs (Kao et Allison (1984) ; Yeh et al. (1992) ; De Ruyck (1997) ; Choudhury et Gautam (1998) ; Hu et al. (1999) ; Unlu et Faller (2002)). Gogoi et Yam, (1994) ont relié le temps de séjour moyen à la vitesse de rotation par une équation empirique de type exponentielle, alors que Ziegler et Aguilar (2003) ont proposé une relation linéaire entre ces deux grandeurs. D'autre part, certains auteurs ne constatent pas d'effet significatif de la vitesse de rotation des vis sur la DTS (Wolf et White (1976)). Néanmoins, si l'on se réfère à la majorité des publications sur le sujet, nous pouvons considérer que notre modèle est

valide lorsqu'il prédit une diminution du temps de séjour moyen lorsque la vitesse de rotation augmente.

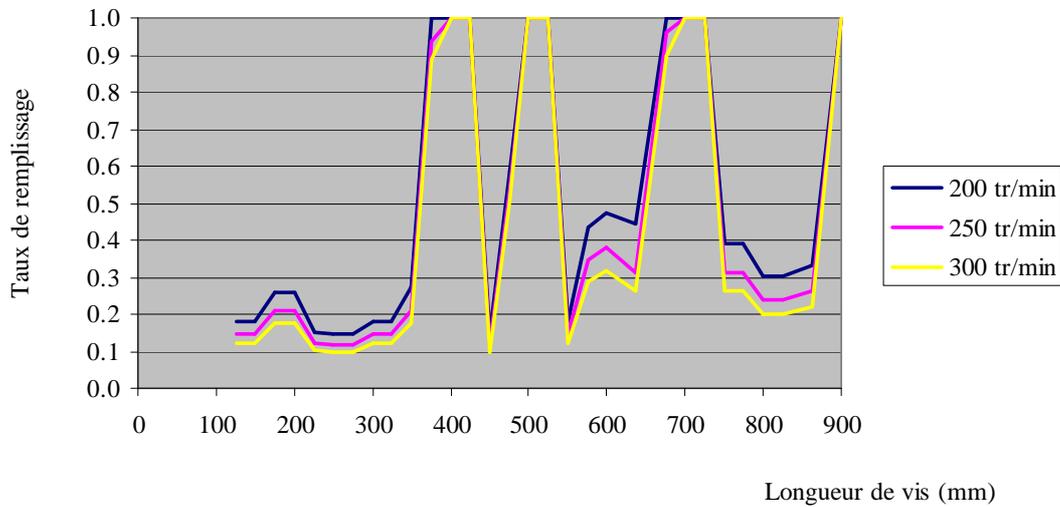


Figure 59. Effet de la vitesse de rotation sur le taux de remplissage

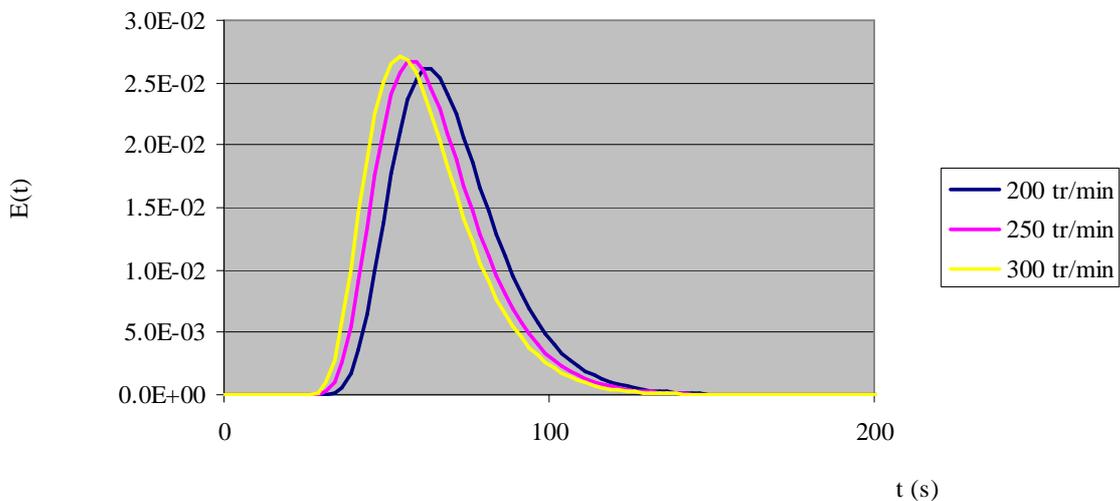


Figure 60. Effet de la vitesse de rotation sur la DTS

Dans notre étude, nous n'observons pas d'effet marqué de la vitesse de rotation des vis sur la dispersion (Figure 60). Ceci coïncide avec certains résultats expérimentaux décrits dans la littérature (Yeh et al. (1992) ; Gogoi et Yam (1994)). D'autres auteurs ont observé une augmentation de la variance de la DTS lorsque la vitesse de rotation augmente (Hu et Kadri

(1999) ; Unlu et Faller (2002)), qu'ils expliquent par une intensification du mélange lorsque la vitesse de rotation est accrue. Dans notre modèle, cette intensification du mélange se traduit par une augmentation de la valeur du taux de recyclage, qui augmente de 19.9 % (Tableau 27).

Les légères différences dans les résultats décrits dans la littérature sont liées au fait que les études n'ont pas été menées avec les mêmes conditions opératoires ni avec les mêmes matériaux, alors que ces paramètres (et en particulier le comportement rhéologique du matériau) peuvent a priori influencer sur les résultats. Ainsi, lorsque le matériau traité est fortement rhéofluidifiant, il se peut que l'augmentation de la vitesse de cisaillement induite par l'augmentation de la vitesse de rotation des vis entraîne une fluidification plus importante, se traduisant par une plus grande dispersion de la DTS. Or ce phénomène n'est pas pris en compte dans le modèle que nous utilisons pour cette étude de sensibilité, dans laquelle le nombre de RCPA utilisés pour modéliser l'écoulement est fixe et la viscosité du matériau supposée constante.

La pression maximale atteinte par le matériau augmente de 12.4 % dans notre analyse de sensibilité (Tableau 27). En effet, dans notre modèle d'écoulement, les débits de matière circulant entre les réacteurs ont été décrits comme étant la combinaison d'un débit de cisaillement (dépendant de la vitesse de rotation des vis) et d'un débit de contre-pression (dépendant du gradient de pression et de la viscosité du matériau). Ainsi, l'augmentation de la vitesse de rotation entraîne une augmentation des débits de cisaillement, qui est alors compensée par un accroissement des débits de contre-pression correspondants. Il s'ensuit des gradients de pression plus importants au niveau des zones remplies (Figure 61). Cette augmentation des gradients de pression est assurée à la fois par une légère diminution des longueurs de vis remplies (Figure 59) et par une augmentation des pressions atteintes par le matériau (Figure 61).

Au niveau de la filière, la pression calculée ne dépend que du débit d'alimentation et de la viscosité du matériau. Comme ici nous avons considéré une viscosité constante, nous n'observons pas d'effet de la vitesse de rotation des vis sur la pression au niveau de la filière. En réalité, la viscosité du matériau est susceptible de diminuer lorsque la vitesse de rotation des vis augmente. Cette réduction de la viscosité peut être due au caractère rhéofluidifiant du matériau, à un échauffement plus important par dissipation visqueuse ou encore à une intensification de la dégradation thermomécanique du polymère. C'est pourquoi il arrive de constater expérimentalement une diminution de la pression au niveau de la filière lorsque la vitesse de rotation augmente (Unlu et Faller (2002)).

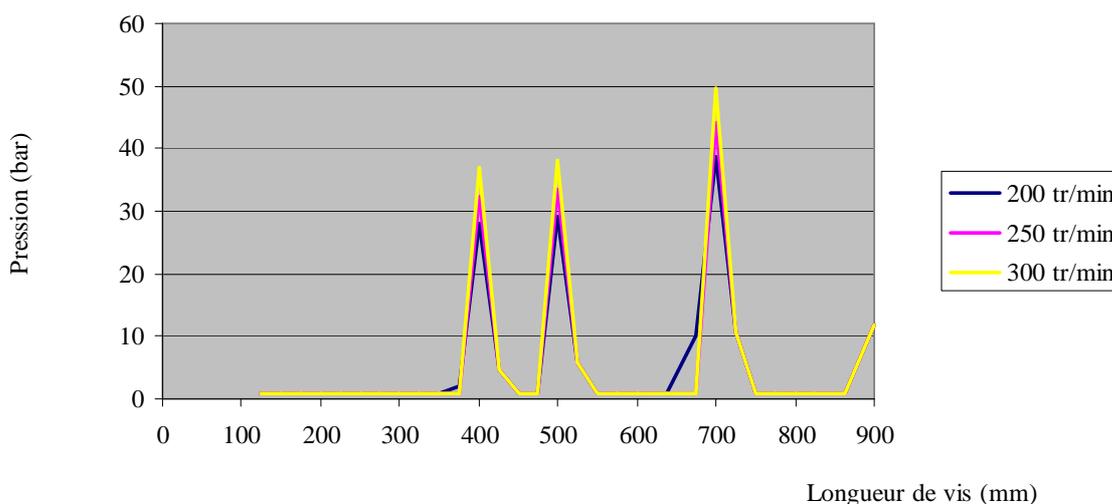


Figure 61. Effet de la vitesse de rotation sur la pression

L'échauffement de la matière augmente avec la vitesse de rotation, car les vitesses de cisaillement et donc les puissances générées par dissipation visqueuse sont accrues (Figure 62). Lorsque la vitesse de rotation des vis passe de 250 à 300 tr/min, la vitesse de cisaillement augmente de 20 % et l'EMS de 35 % (Tableau 27). L'augmentation de la température du matériau et de l'énergie mécanique spécifique avec la vitesse de rotation ont été observées expérimentalement par Unlu et Faller (2002).

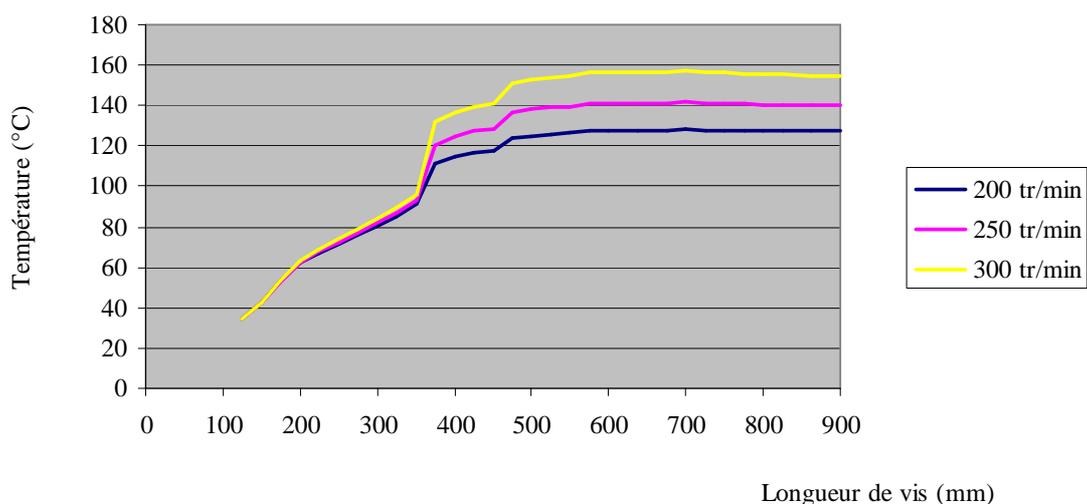


Figure 62. Effet de la vitesse de rotation sur la température matière

III.1.1.3. Effet de la masse volumique

La masse volumique du matériau traité étant l'un des paramètres d'entrée du modèle, il est important de tester son impact sur les résultats de simulation, même si l'on peut s'attendre à ce que son augmentation, toutes choses égales par ailleurs, revienne à peu près à diminuer le débit volumique d'alimentation. Cela permet d'estimer le niveau de précision requis pour cette valeur.

Dans notre analyse de sensibilité, l'augmentation de la masse volumique du matériau traité entraîne une réduction du taux de remplissage (Figure 63). En effet, pour un même débit massique d'alimentation, le débit volumique de matière introduite dans l'extrudeuse diminue lorsque la masse volumique augmente. Lorsque l'on augmente la masse volumique de y %, le débit volumique d'alimentation diminue de $100 * (1-100/(100+y))$. Ici, lorsque la masse volumique augmente de 20 %, le débit volumique diminue donc de 16.7 %. Par conséquent, le taux de remplissage diminue, le temps de séjour moyen et la variance de la DTS augmentent (Figure 64).

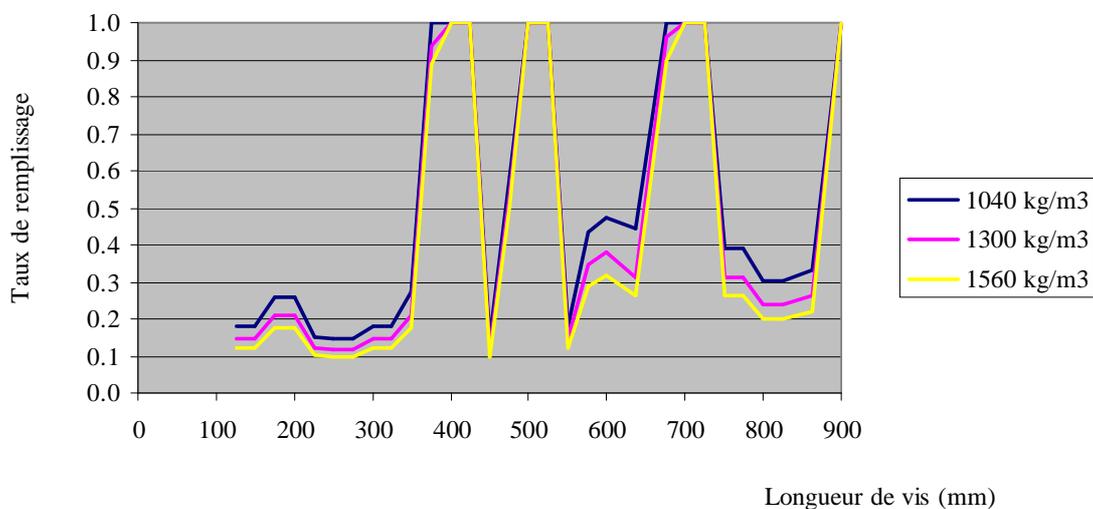


Figure 63. Effet de la masse volumique du matériau sur le taux de remplissage

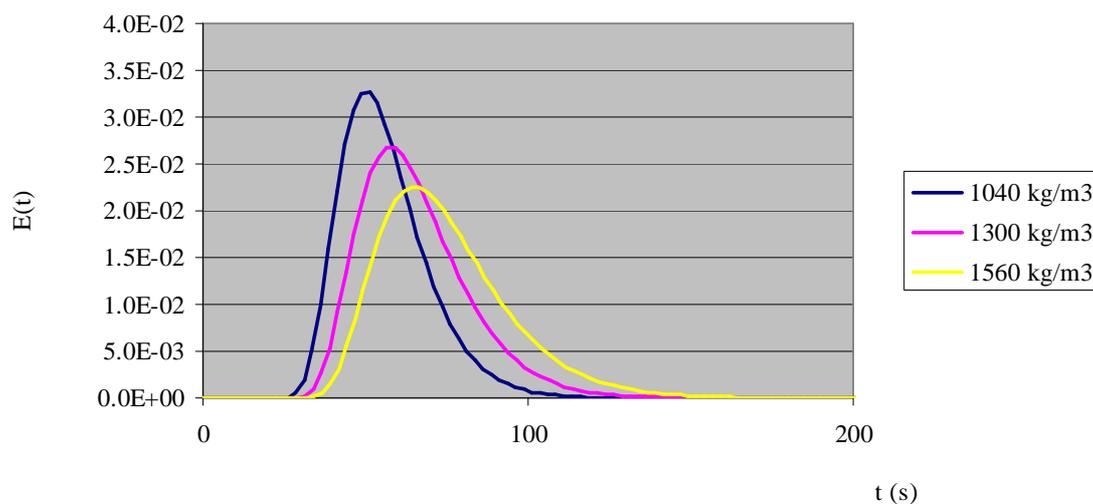


Figure 64. Effet de la masse volumique du matériau sur la DTS

L'effet obtenu sur le profil de température n'est pas exactement symétrique à l'effet obtenu lors des variations du débit volumique d'alimentation, en particulier au niveau de la zone précédant le premier élément restrictif du profil (Figure 65).

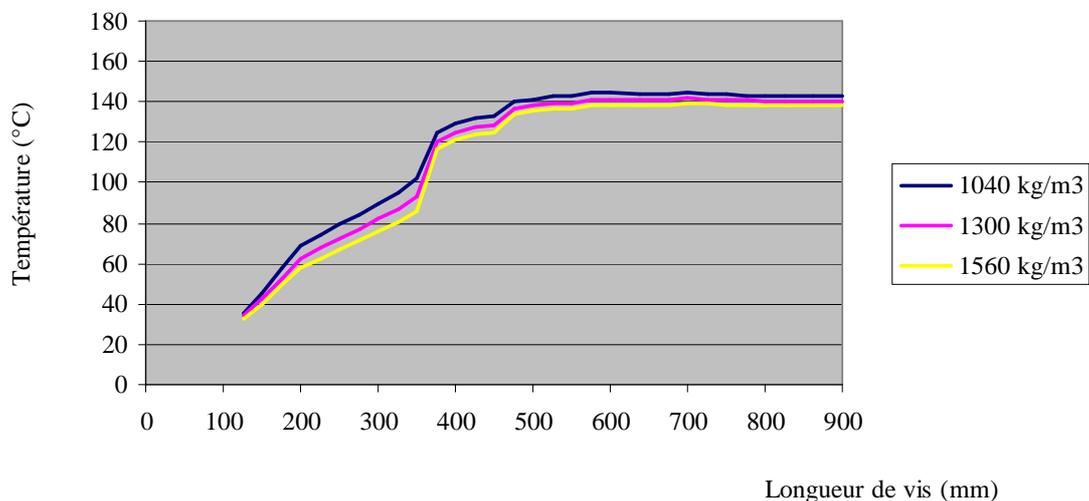


Figure 65. Effet de la masse volumique du matériau sur la température

Pour expliquer cette légère différence, revenons à l'expression permettant de calculer la température matière dans un réacteur i de la zone partiellement remplie avant le premier

élément restrictif du profil (cette relation avait été introduite en III.3.7.1 à partir du bilan thermique dans un réacteur i) :

$$T_i = T_{i-1} + \frac{U_f S_{fm} (T_i^f - T_i) + q_i^{vis}}{\rho K_{d,i} NV_i \times C_p} \quad (171)$$

Si la température calculée dans cette zone ne dépend pas du débit d'alimentation F_0 , en revanche, elle fait intervenir la masse volumique ρ . Et comme nous n'avons pas pris en compte l'effet des variations de la masse volumique sur la chaleur spécifique C_p du matériau, nous obtenons des valeurs de températures calculées légèrement différentes.

Remarque : nous avons ici pris une valeur constante de la masse volumique au cours du procédé d'extrusion. Or la masse volumique des polymères est fonction de la température et de la pression. On utilise généralement la loi de Tait pour exprimer la dépendance de la masse volumique en fonction de la pression et de la température (Carrega (2000)) :

$$\frac{1}{\rho(P,T)} = V_0(T) \left[1 - C \ln \left(1 + \frac{P}{B(T)} \right) \right] \quad (172)$$

où B et C sont des constantes.

Cependant, dans les conditions de pressions et températures rencontrées au cours du procédé d'extrusion, les variations de masse volumique du fait de ces deux grandeurs sont a priori suffisamment faibles pour être négligées.

III.1.1.4. Effet des propriétés thermiques du matériau

La chaleur spécifique n'a d'effet que sur la température matière. Celle-ci est d'autant plus faible que la chaleur spécifique est élevée (Figure 66).

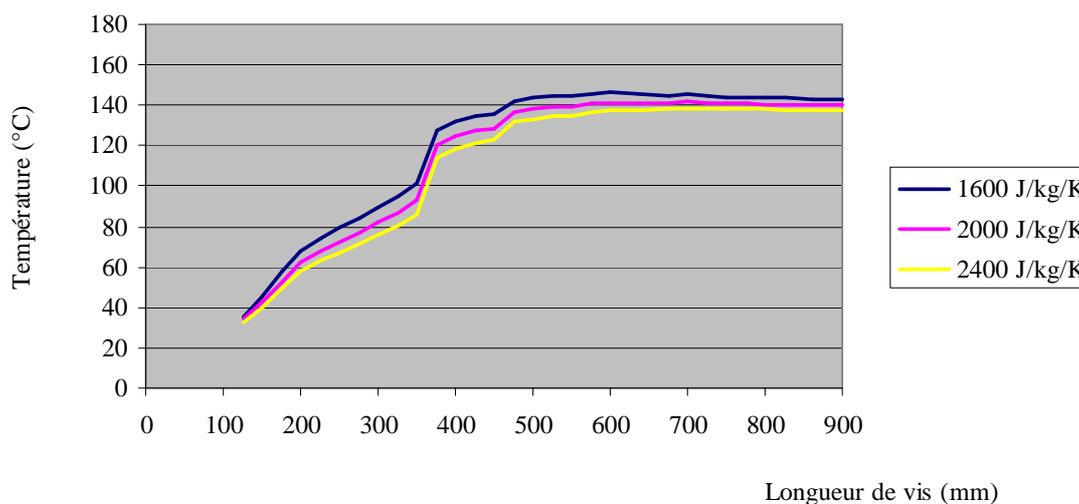


Figure 66. Effet de la chaleur spécifique du matériau traité sur son profil de température

La conductivité thermique n'a d'effet que sur la température matière (Figure 67). Le coefficient de transfert de chaleur fourreau/matière augmente avec la conductivité thermique. La température matière est donc d'autant mieux régulée par le fourreau que la conductivité thermique du polymère est élevée.

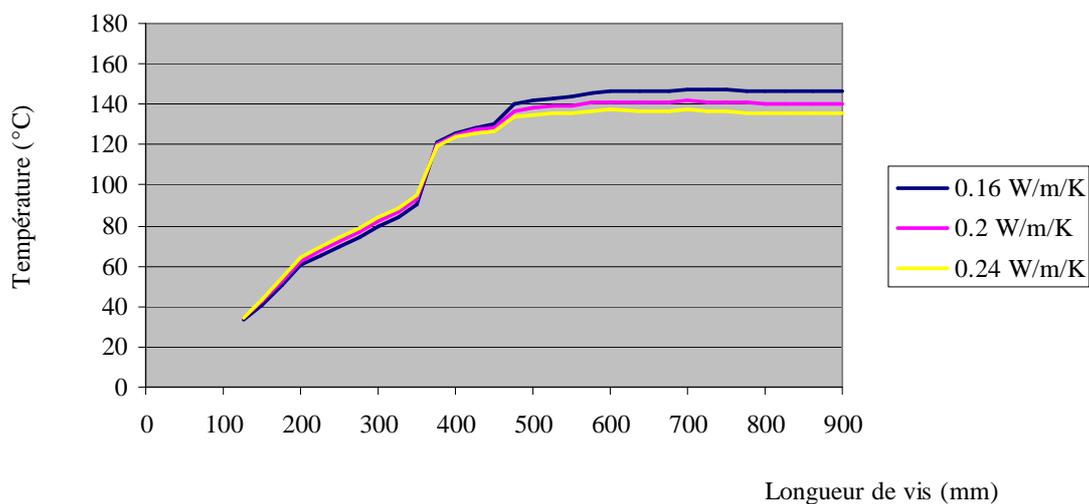


Figure 67. Effet de la conductivité thermique du matériau traité sur son profil de température

Nous avons considéré ici un modèle dans lequel la viscosité est constante. Dans la pratique, la viscosité est susceptible de varier avec la température. Dans ce cas, les variations de la

température du matériau traité induisent des modifications de sa viscosité, ce qui influe sur les pressions atteintes, les contraintes de cisaillement (et donc l'EMS) et la puissance générée par dissipation visqueuse.

III.1.1.5. Effet de la viscosité du matériau

Dans la série de simulations étudiées ici, la viscosité du matériau est considérée comme constante au cours du traitement, ce qui peut paraître assez éloigné de la réalité des procédés d'extrusion de biopolymères. En faisant varier cette valeur de viscosité, nous pouvons par contre mesurer l'impact de la viscosité « globale » du matériau sur les principaux paramètres de sortie de notre modèle.

Comme en témoigne la Figure 68, le taux de remplissage calculé par le modèle ne varie pas lorsque la valeur de viscosité est modifiée. Les trois profils de remplissage sont confondus.

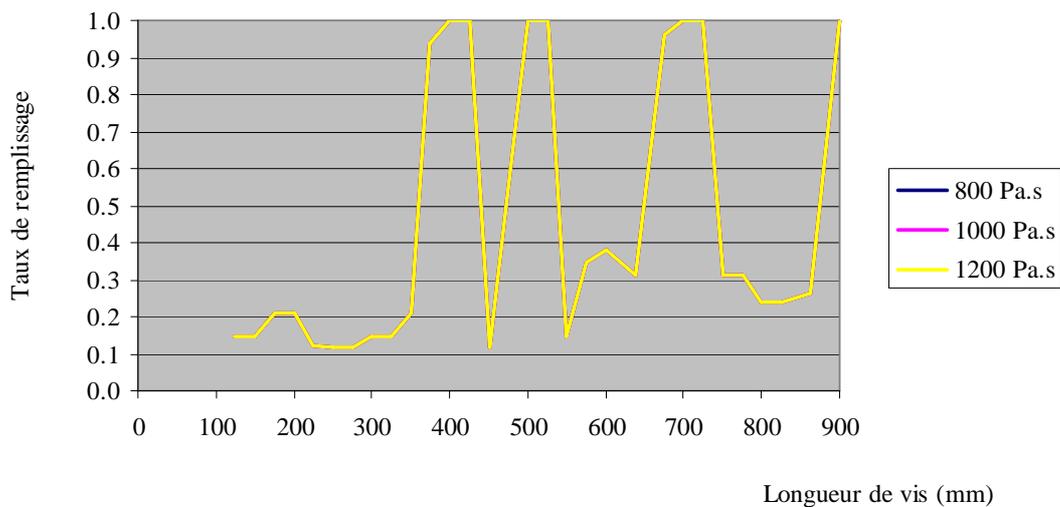


Figure 68. Effet de la viscosité du matériau traité sur le taux de remplissage

La valeur de viscosité joue en revanche sur les pressions atteintes par le matériau au cours du traitement. Les pressions calculées sont d'autant plus élevées que la viscosité est importante (Figure 69). Ceci vient du fait que dans le modèle que nous utilisons, la viscosité n'intervient pas dans le calcul des débits de cisaillement. Ainsi, ceux-ci ne sont pas modifiés lorsque l'on change la valeur de viscosité. Or en régime permanent, les débits de cisaillement et les débits de contre-pression doivent s'équilibrer de telle sorte que les débits nets entre les réacteurs

soient constants et égaux au débit d'alimentation F_0 . Les débits de contre-pression étant fonction du rapport pression/viscosité, si la viscosité devient plus importante, alors la pression calculée augmente également.

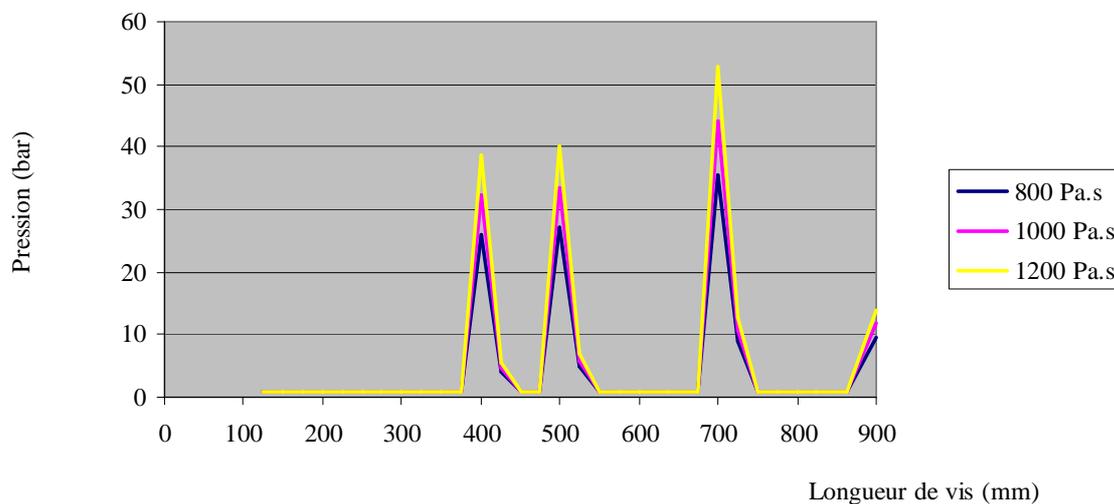


Figure 69. Effet de la viscosité du matériau traité sur la pression

Etant donné que la valeur prise pour la viscosité ne modifie ni le remplissage des réacteurs ni les valeurs des débits de matière entre ces réacteurs, la DTS n'est pas modifiée. Dans la réalité, la viscosité du matériau ne peut qu'avoir un effet sur la DTS. Mais comme notre modèle de réacteurs est justement construit à partir de l'étude expérimentale de la DTS, cet effet de la viscosité « globale » du matériau est pris en compte dès le départ dans l'agencement de réacteurs utilisé pour les simulations. Le seul moyen de pouvoir prédire l'effet de la viscosité sur la courbe de DTS serait de modifier le découpage en réacteurs en fonction des viscosités du matériau calculées. Cette idée n'est en soi pas tellement difficile à mettre en œuvre au sein du code du modèle, mais elle doit être justifiée par des variations suffisamment importantes de la viscosité du matériau au cours de l'application à laquelle on s'intéresse. En effet, l'ajustement du nombre de RCPA en fonction de la viscosité de manière à pouvoir prédire les variations de la dispersion des temps de séjour en fonction de la viscosité ne présente un intérêt que si la viscosité a un effet aussi important que les autres paramètres opératoires sur la variance de la DTS.

Si l'effet de la viscosité sur la variance de la DTS n'est pas pris en compte dans le modèle, l'effet de la viscosité sur l'évolution thermique du matériau, en revanche, est bien traité. L'augmentation des températures atteintes par le matériau lorsque l'on augmente la valeur de la viscosité (Figure 70) est due à l'augmentation de la puissance générée par dissipation visqueuse. L'EMS calculée augmente de 20% lorsque la viscosité passe de 1000 Pa.s à 1200 Pa.s.

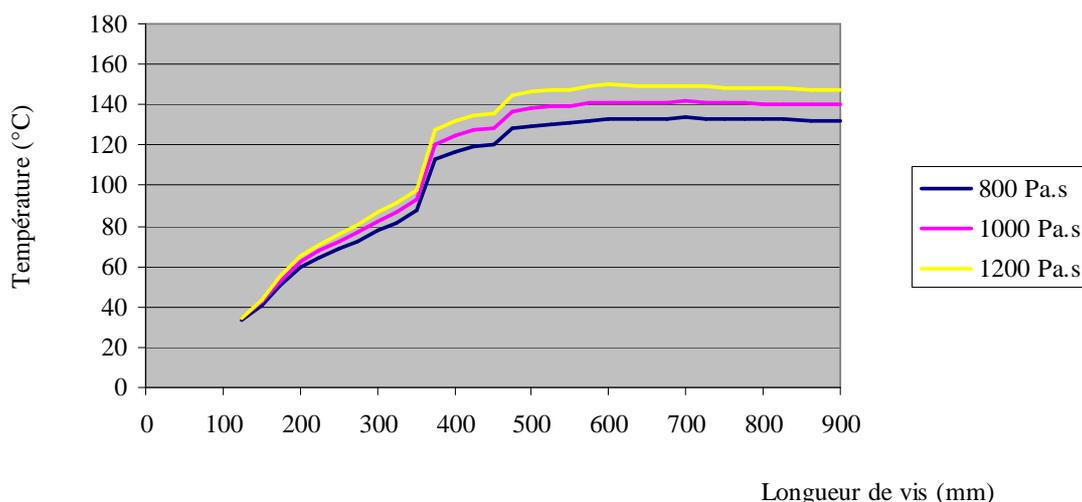


Figure 70. Effet de la viscosité du matériau traité sur la température

III.1.1.6. Effet de la température de régulation du fourreau

Une élévation de la température de régulation du fourreau conduit à une augmentation significative des températures atteintes par le matériau au cours du traitement (Figure 71). En revanche, la température de régulation du fourreau n'a pas d'effet sur le remplissage, la pression, la DTS, ni sur le taux d'avancement de la réaction. En réalité, l'augmentation de la température du matériau est susceptible d'entraîner une diminution de la viscosité, ce qui pourrait avoir un impact sur les propriétés de l'écoulement, mais ces phénomènes ne sont pas pris en compte dans cette analyse puisque nous avons utilisé une valeur de viscosité constante.

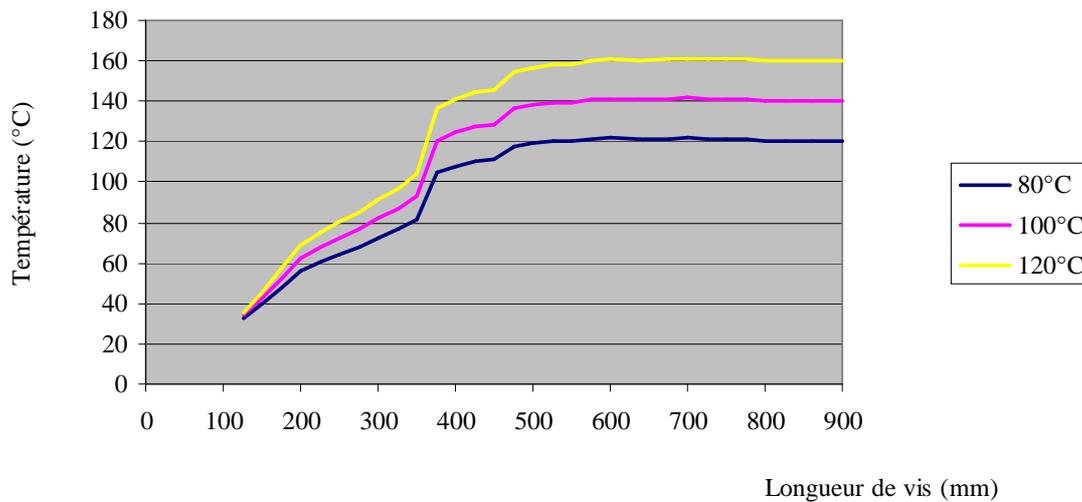


Figure 71. Effet de la température de régulation du fourreau sur la température matière

III.1.1.7. Effet de la caractéristique de la filière

La valeur caractéristique de la filière (K_{fp}) est fonction de la géométrie de la filière et traduit son caractère restrictif. Si l'on considère le cas d'une filière cylindrique de longueur L_f et de rayon R_f , alors la valeur de K_{fp} est donnée par :

$$K_{fp} = \frac{\pi R_f^4}{8 L_f} \quad (173)$$

Ainsi, pour une filière cylindrique de 8 mm de longueur, les trois valeurs de K_{fp} considérées dans cette étude (1.6×10^{-9} , 2×10^{-9} et 2.4×10^{-9}) correspondraient à des diamètres respectifs de 4.8 mm, 5.1 mm et 5.3 mm.

L'augmentation de la valeur de la caractéristique de la filière (K_{fp}), qui correspond à une diminution du caractère restrictif de la filière (par exemple augmentation du diamètre pour une filière à jonc), a pour conséquence une très légère diminution du taux de remplissage (Figure 72) et de la pression (Figure 73) en amont de la filière, comme observé par De Ruyck (1997).

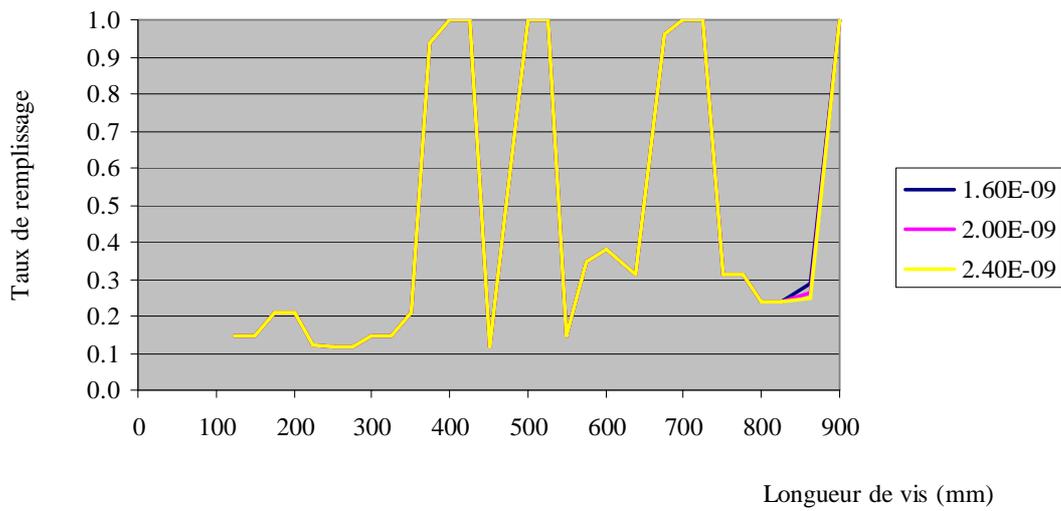


Figure 72. Effet de la caractéristique de la filière sur le taux de remplissage

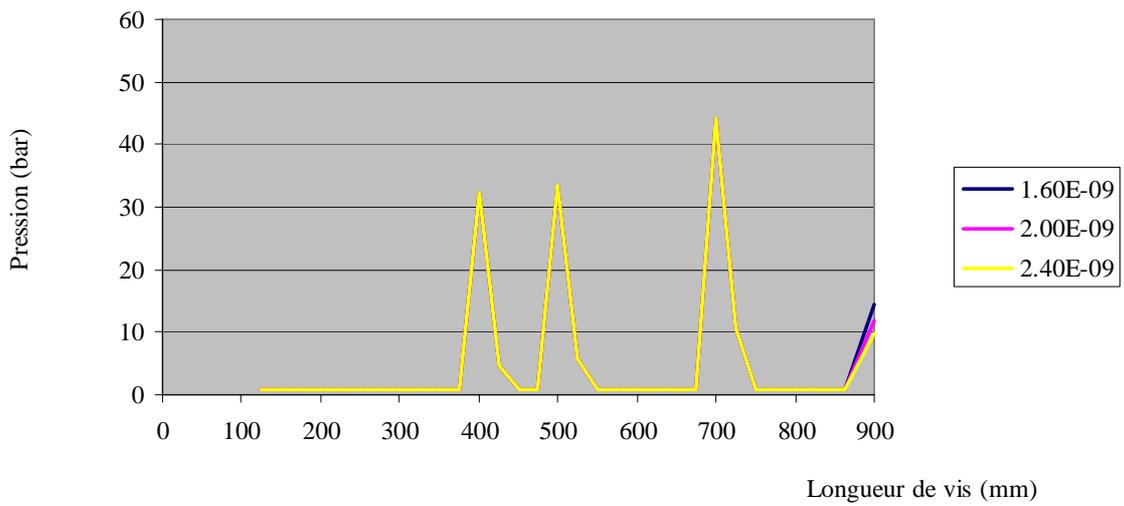


Figure 73. Effet de la caractéristique de la filière sur la pression

La DTS et la température matière ne pas affectés par la valeur caractéristique de la filière.

III.1.1.8. Effet du volume libre de la filière

Dans notre modèle, l'écoulement dans la filière est considéré comme un écoulement de type piston (système de « retard pur »). Par conséquent, les modifications du volume libre de la filière n'ont un effet que sur le temps de séjour moyen. Ainsi, l'augmentation ou la diminution du volume libre de la filière provoquent de légers décalages vers la droite et vers la gauche, respectivement, des courbes de DTS (Figure 74). La largeur de la distribution des temps de séjour n'est pas affectée du fait de l'hypothèse d'un écoulement de type piston.

Dans la réalité, étant donné la diversité des géométries des filières d'extrusion, il se peut que l'on se trouve dans une situation suffisamment éloignée de l'écoulement piston pour que la largeur de la distribution des temps de séjour soit modifiée lorsque le volume libre de la filière varie.

Cependant, les travaux réalisés dans le cadre de cette thèse étant plus axés sur la modélisation des phénomènes réactionnels au sein de l'extrudeuse que sur l'aspect « mise en forme » du matériau, nous n'avons pas cherché à étudier en détail l'effet de la géométrie des filières d'extrusion. Nous avons préféré réaliser les calculs en utilisant une configuration parmi les plus simples (filière à « jonc » cylindrique). L'étude du paramètre « volume libre » de la filière dans l'analyse de sensibilité avait pour but principal d'estimer l'importance de connaître avec précision le volume libre. Ainsi, nous avons montré qu'une erreur sur le volume libre de la filière pouvait induire une erreur (petite, certes, mais non négligeable) sur le temps de séjour moyen calculé.

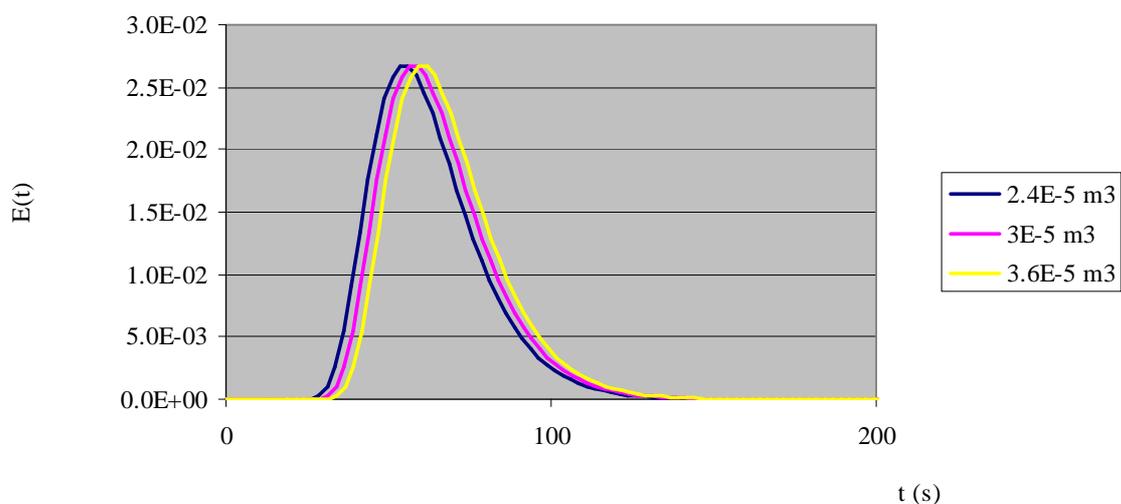


Figure 74. Effet du volume libre de la filière sur la courbe de DTS

Pour affiner le modèle au niveau de la description des phénomènes se produisant dans la filière, il pourrait être intéressant de l'enrichir avec des modèles existants spécifiques aux filières d'extrusion, fondés sur les lois de la mécanique des fluides et les lois de comportement rhéologique.

III.1.1.9. Effet du profil de vis

Afin de tester la validité de notre modèle d'écoulement sur différentes configurations de vis, nous nous sommes appuyés sur les essais expérimentaux réalisés par Carneiro et al. (1999). Ceux-ci ont étudié en détail l'effet de la présence et du type d'éléments malaxeurs sur les propriétés de l'écoulement.

Les essais de visualisation d'écoulements réalisés par Carneiro et al. (1999) ont été mis en œuvre en utilisant une extrudeuse bavis corotative Leistritz LSM 30.34 comportant un fourreau transparent de 40 cm de long. Le matériau extrudé est de l'huile de silicone, fluide à comportement quasi-newtonien de viscosité égale à 1000 Pa.s (densité : 970 kg.m⁻³). L'huile de silicone présente une grande stabilité thermique, chimique et une résistance élevée aux contraintes de cisaillement. Elle constitue donc un fluide de choix pour la validation de notre modèle d'écoulement (limitation des paramètres variables, utilisation d'une valeur de viscosité constante dans le modèle). 14 profils de vis comportant un bloc malaxeur ont été étudiés. Tous les profils de vis étudiés comportent une zone amont et une zone aval constituées d'éléments de convoyage (vis à deux filets à pas direct). Entre ces deux zones se trouve la portion de vis étudiée, comportant des éléments malaxeurs bilobés dont le nombre et l'angle de décalage diffèrent selon les essais (Figure 75).

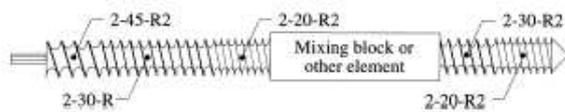


Figure 75. Profil de vis utilisé dans les expériences de visualisation d'écoulements de Carneiro et al. (1999)

Une fois le régime permanent atteint, un traceur coloré (encre jaune) est introduit dans une entrée spécifique. Sont alors mesurés le nombre de tours de vis remplis au niveau de la portion de vis étudiée, le temps mis par le traceur pour atteindre la zone étudiée (t_1) ainsi que

le temps mis par le traceur pour traverser la zone étudiée (t_2). Le Tableau 29 présente une synthèse des résultats expérimentaux obtenus pour l'ensemble des essais.

Tableau 29. Résultats des essais d'extrusion réalisés par Carneiro et al. (1999)

Essai	Vitesse de rotation (tr.min ⁻¹)	Débit (kg.h ⁻¹)	Nombre de disques	Angle de décalage (°)	Élément suivant le bloc malaxeur	Remplissage au voisinage de la zone étudiée	t_1 (s) ^a	t_2 (s) ^b
1	20	2.4	8	+30	dir	0	17	0
2	20	4.8	8	+30	dir		13	0
3	20	2.4	8	+60	dir		18	30
4	20	2.4	8	+90	dir	6 disques	17	33
5	40	2.4	8	+90	dir		11	32
6	40	4.8	8	+90	dir		11	30
7	20	4.8	8	+90	dir		16	30
8	20	2.4	8	-60	dir	6 disques + ½ tour am	17	34
9	20	2.4	8	-30	dir	4 disques + 1 tour am	18	30
10	20	2.4	8	+30	inv	élt aval + 8 disques + ½ tour am	18	43
11	20	2.4	8	+90	inv	élt aval + 8 disques + 2 tours am	25	48
12	20	2.4	8	-30	inv	élt aval + 8 disques + 3 tours am	35	35
13	20	2.4	4	+90	dir	0	16	14
14	20	2.4	12	+90	dir	10 disques	18	62

^a t_1 : temps mis par le traceur pour atteindre la zone étudiée

^b t_2 : temps mis par le traceur pour traverser la zone étudiée

Les principales conclusions de l'étude expérimentale de Carneiro et al. (1999) sont les suivantes :

- Les temps de séjour sont affectés à la fois par la géométrie des vis et par les conditions opératoires.
- La présence d'éléments malaxeurs décalés à $+90^\circ$ a peu d'influence sur le remplissage des éléments en amont.
- La pression atteinte en amont d'un bloc malaxeur augmente avec l'angle de décalage des éléments malaxeurs et avec l'ajout d'un élément de vis à pas inverse.
- t_2 augmente avec la longueur du bloc malaxeur

Afin de tester notre modèle d'écoulement, nous avons simulé dans USIM PAC l'extrusion bivis corotative d'un fluide de viscosité constante égale à 1000 Pa.s correspondant aux 14 essais expérimentaux réalisés par Carneiro et al. (1999) et présentés dans le Tableau 29. Les simulations ont été réalisées en utilisant un modèle à 25 RCPA. La masse volumique du fluide a été fixée à 1000 kg.m^{-3} . La valeur théorique de t_2 est estimée grâce au calcul du temps de séjour moyen dans la zone étudiée (le bloc malaxeur ainsi que l'élément restrictif suivant). Les valeurs des paramètres x_{av} et x_{am} prises pour les simulations sont présentées dans le Tableau 30.

Par ailleurs, nous avons également simulé les 14 essais avec le modèle d'écoulement tel qu'il avait été proposé initialement par Choulak (2004), c'est-à-dire en modélisant l'écoulement dans les blocs malaxeurs de la même façon que dans les éléments de vis classiques, sans prendre en compte la possible subdivision amont/aval de l'écoulement.

Tableau 30. Fractions amont et aval du débit de cisaillement dans les blocs malaxeurs en fonction de l'angle de décalage

Angle de décalage ($^\circ$)	x_{av}	x_{am}
+ 30	1	0
+ 60	0.2	0.1
+ 90	0.05	0.05
- 30	0	1
- 60	0.1	0.2

Le Tableau 31 présente les résultats de simulation concernant le remplissage et le temps de séjour moyen dans les éléments de vis étudiés, en utilisant le modèle d'écoulement avec subdivision amont/aval des flux au niveau des blocs malaxeurs. La Figure 77 représente les valeurs de t_2 simulées en fonction des valeurs mesurées par Carneiro et al. (1999) en utilisant ce même modèle d'écoulement. La Figure 76 représente les valeurs de t_2 simulées en fonction des valeurs mesurées par Carneiro et al. (1999) en utilisant le modèle d'écoulement proposé par Choulak (2004). La comparaison de ces deux figures montre que la modification du modèle de Choulak par introduction d'une subdivision amont/aval de l'écoulement au niveau des blocs malaxeurs permet de mieux rendre compte de l'effet des blocs malaxeurs sur les caractéristiques de l'écoulement et les temps de séjour dans l'extrudeuse, bien que les écarts entre valeurs simulées et mesurées de t_2 demeurent encore assez importants. Ces écarts entre valeurs théoriques et simulées étaient prévisibles. En effet, la méthode de mesure de t_2 est approximative (visualisation d'un traceur). Les temps de séjour mesurés ne sont pas forcément des temps de séjour moyens, alors que les valeurs théoriques de t_2 calculées par le modèle correspondent à des temps de séjour moyen dans l'élément considéré. Néanmoins, le modèle d'écoulement que nous proposons permet de se rapprocher des tendances observées par Carneiro et al. (1999) :

- Les temps de séjour sont affectés à la fois par la géométrie des vis et par les conditions opératoires (Tableau 29).
- La présence d'éléments malaxeurs décalés à $+90^\circ$ a peu d'influence sur le remplissage des éléments en amont (Tableau 29).
- La pression atteinte en amont d'un bloc malaxeur augmente avec l'angle de décalage des éléments malaxeurs et avec l'ajout d'un élément de vis à pas inverse (Tableau 29).
- t_2 augmente avec la longueur du bloc malaxeur (Tableau 29, Figure 78).

Tableau 31. Résultats de simulation correspondant aux essais expérimentaux du Tableau 29

Essai	Vitesse de rotation (tr.min ⁻¹)	Débit (kg.h ⁻¹)	Nombre de disques	Angle de décalage (°)	Elément suivant le bloc malaxeur	Remplissage	t ₂ (s)	Pression en amont du bloc malaxeur (bar)	Pression dans le bloc malaxeur (bar)
1	20	2.4	8	+30	dir	0	5	1	1
2	20	4.8	8	+30	dir	0	5	1	1
3	20	2.4	8	+60	dir	8 disques	26	1	2
4	20	2.4	8	+90	dir	8 disques	26	1	3
5	40	2.4	8	+90	dir	8 disques	26	1	4
6	40	4.8	8	+90	dir	8 disques	13	1	4
7	20	4.8	8	+90	dir	8 disques + tout le profil amont	13	12	4
8	20	2.4	8	-60	dir	8 disques	26	1	2
9	20	2.4	8	-30	dir	8 disques + 1.5 tours amont	26	7	2
10	20	2.4	8	+30	inv	8 disques + élément aval	43	1	1
11	20	2.4	8	+90	inv	8 disques + élément aval	45	1	11
12	20	2.4	8	-30	inv	8 disques + tout le profil amont	45	53	5
13	20	2.4	4	+90	dir	4 disques	13	1	3
14	20	2.4	12	+90	dir	12 disques	38	1	2

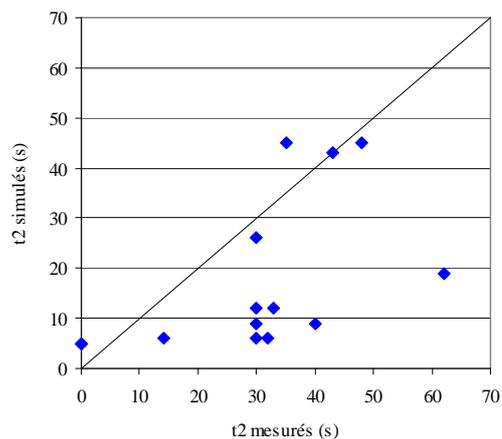


Figure 76. Valeurs de t_2 simulées en fonction des valeurs mesurées par Carneiro et al. (1999) (modèle de Choulak)

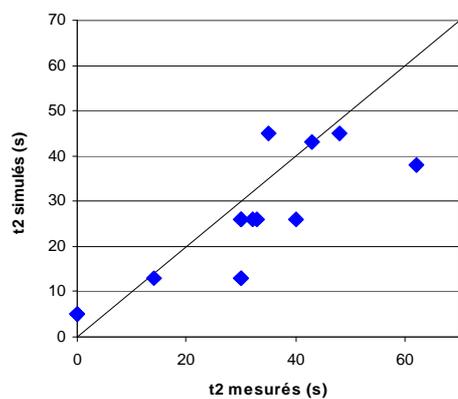


Figure 77. Valeurs de t_2 simulées en fonction des valeurs mesurées par Carneiro et al. (1999) (modèle avec subdivision des flux au niveau des malaxeurs)

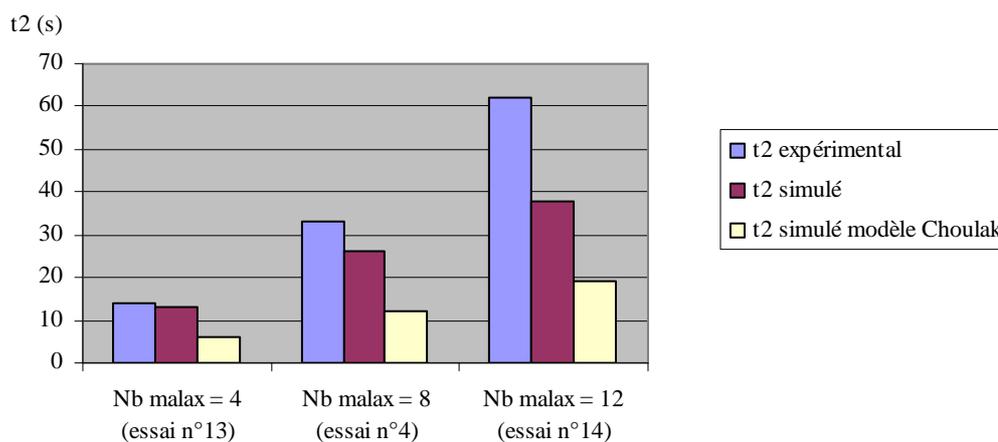


Figure 78. Effet du nombre d'éléments malaxeurs sur le temps de séjour (essais 13, 4 et 14)

III.1.1.10. Conclusion

L'analyse de sensibilité a permis de mieux maîtriser le modèle. En effet, l'estimation de l'influence relative des paramètres d'entrée du système sur les paramètres de sortie permet d'évaluer la précision avec laquelle chacun des paramètres d'entrée doit être calé. Ainsi, par exemple, nous avons vu que la masse volumique introduite en entrée du modèle avait un impact non négligeable sur les résultats de simulation. Ceci nous invite donc à déterminer avec soin la valeur de masse volumique à introduire dans le modèle, de façon à ce que celle-ci soit la plus proche possible de la réalité. Les prédictions du modèle en seront améliorées.

Par ailleurs, l'analyse de sensibilité a permis de mettre en lumière les points forts et les limites du modèle. Avec un même découpage en réacteurs, le modèle permet de prédire les effets des principaux paramètres opératoires (débit, vitesse de rotation, température de régulation) sur les principaux paramètres de sortie de façon conforme à ce qui est décrit dans la littérature. Le caractère prédictif du modèle est donc largement validé pour les principaux paramètres opératoires du procédé. La validité du modèle pour différents profils de vis a également été démontrée.

La principale limite du modèle a pu être mise en évidence lors de l'étude de l'effet de la valeur de la viscosité du matériau sur les résultats de simulation. Nous avons en effet constaté que la possible modification de la variance de la DTS en fonction de la viscosité n'est pas prise en compte par le modèle. Ceci vient du concept même du modèle, dont le principal paramètre d'ajustement (le nombre de RCPA) doit être déterminé d'après l'étude

expérimentale de la DTS. Avant d'utiliser ce modèle pour une application donnée, il est donc important de s'interroger sur l'importance de l'influence de la viscosité du matériau sur la variance de la DTS. Celle-ci pourra être estimée par quelques essais relativement simples, comme nous allons l'illustrer dans le paragraphe suivant.

III.1.2. Etude expérimentale de l'effet des paramètres opératoires sur la DTS

III.1.2.1. Introduction

Les effets des paramètres opératoires sur la DTS étant dépendants des configurations de vis, de la gamme de conditions opératoires et du matériau traité, il nous a semblé important de pouvoir valider le modèle d'écoulement dans le cas précis du dispositif expérimental utilisé au CVG pour les essais d'oxydation.

Comme en témoignent les résultats de l'analyse de sensibilité sur les paramètres d'entrée du modèle, les paramètres opératoires ayant le plus d'influence sur la DTS sont le débit volumique d'alimentation et la vitesse de rotation des vis. Le nombre de RCPA utilisés pour représenter l'écoulement a également un effet sur la DTS et doit être ajusté expérimentalement en fonction du matériau traité. C'est donc le choix du nombre de RCPA qui permet de prendre en compte l'effet des propriétés rhéologiques du matériau traité sur les caractéristiques de l'écoulement. Par conséquent, pour une application donnée, on ne peut utiliser le même nombre de RCPA dans toutes les simulations que si les modifications de viscosité induites par la transformation physico-chimique du matériau ont moins d'effet sur la DTS que les autres paramètres opératoires (débit d'alimentation et vitesse de rotation).

Ainsi, après avoir mis au point un protocole simple de mesure de la DTS pour le dispositif expérimental du CVG, nous avons étudié l'effet du débit d'alimentation et de la vitesse de rotation sur la DTS, mais également l'effet de la présence de l'oxydant dans le mélange traité sur les caractéristiques de la DTS.

Notre modèle étant fondé sur l'étude expérimentale de la DTS en régime permanent, nous avons commencé par vérifier la stabilité du système en analysant les mesures de débits de sortie pour tous les essais réalisés.

III.1.2.2. *Contrôle des débits de sortie*

La mesure des débits en sortie d'extrudeuse a deux objectifs :

- 1/ Vérification du débit de matière circulant dans l'extrudeuse ;
- 2/ Vérification de la stabilité du système et de l'hypothèse du régime permanent pour deux essais réalisés successivement avec les mêmes conditions opératoires.

L'alimentation de l'extrudeuse comporte une partie solide, introduite via la trémie, et une partie liquide. Le débit d'alimentation liquide est contrôlé à l'aide d'une balance sur laquelle le récipient contenant le liquide à alimenter est pesé en permanence. Le contrôle du débit massique de solide introduit est plus délicat. La trémie d'alimentation est calibrée avant chaque série d'essais de manière à introduire le débit désiré.

Afin de vérifier le débit massique total de matière circulante, nous avons cherché à vérifier le débit massique de sortie de l'extrudeuse en pesant les échantillons prélevés pour les mesures de DTS. Pour chaque essai, le débit massique de sortie est estimé en divisant la masse du jonc prélevé entre t_{\min} et t_{\max} par l'intervalle de temps ($t_{\max}-t_{\min}$). Les débits massiques sortant mesurés ainsi que les écarts avec les débits d'entrée visés sont présentés dans le Tableau 32. Ces mesures n'ont été réalisées que pour les essais A9 à A19.

On constate des écarts très importants entre les débits massiques visés et les débits mesurés en sortie (compris entre 23 et 32 %). L'hypothèse d'une évaporation importante de l'eau contenue dans le produit pourrait être avancée. Cependant, le profil de vis utilisé ne comporte pas de zone de dégazage spécifique : il ne doit donc pas y avoir d'évaporation notable avant la sortie de filière. En outre, même s'il est possible qu'une partie de l'eau soit évaporée entre la sortie et la pesée (l'intervalle de temps est au maximum de 3 min), cela ne suffit pas à expliquer de tels écarts. Il est donc probable que le débit d'alimentation réel soit inférieur au débit visé, et ce du fait d'un manque de maîtrise du débit d'alimentation en solide.

Tableau 32. Débits de sortie mesurés

N° essai	Débit visé (kg/h)	Débit de sortie mesuré (kg/h)	Ecart relatif
A9	10	7.73	23 %
A10	10	7.04	30 %
A11	10	7.31	27 %
A12	15	10.67	29 %
A13	15	10.41	31 %
A14	15	10.17	32 %
A15	15	10.98	27 %
A16	20	14.51	27 %
A17	20	15.41	23 %
A18	20	15.09	25 %
A19	20	15.08	25 %

Par ailleurs, les débits massiques mesurés en sortie de filière sont relativement stables pour une valeur donnée de débit visé. Nous pouvons donc raisonnablement considérer que le régime permanent est bien atteint.

III.1.2.3. Analyse des mesures de t_{\min} et t_{\max}

Le Tableau 33 présente les valeurs expérimentales des temps minimum et maximum de perception du traceur coloré en sortie de filière mesurées au chronomètre pour l'obtention des courbes de DTS. L'analyse des valeurs de t_{\min} et t_{\max} permet déjà de constater certaines tendances. Ainsi, on observe une diminution du temps de séjour minimum lorsque le débit et la vitesse de rotation augmentent. La durée de perception du traceur, donnée par $t_{\max}-t_{\min}$, diminue lorsque le débit augmente, mais l'effet de la vitesse de rotation semble moins marqué (dans certains cas la durée de perception du traceur augmente légèrement avec la vitesse de rotation).

Cependant, en toute rigueur, nous ne pouvons nous contenter des valeurs de t_{\min} et t_{\max} pour caractériser la DTS et l'effet des paramètres opératoires sur celle-ci, car les quantités de traceur introduites pour chaque essai ne sont pas connues avec précision. Si la quantité de

traceur introduit augmente, alors la durée de perception du traceur en sortie augmente aussi car, a priori, le seuil de perception visuelle du traceur ne varie pas.

Ainsi, la pertinence des mesures de t_{\min} et t_{\max} pour caractériser la DTS doit être préalablement testée en établissant des courbes expérimentales de DTS par analyse de l'évolution au cours du temps de la quantité de traceur en sortie suite à une injection-impulsion de traceur en entrée.

Tableau 33. Mesure expérimentale des temps de séjour minimum et maximum de perception du traceur coloré en sortie (extrusion d'amidon pré-gel à 65% de MS, avec 0 ou 5% d'agent oxydant)

N° essai	% H ₂ O ₂	Débit visé (kg/h)	N (tr.min ⁻¹)	t_{\min} (s)	t_{\max} (s)	$t_{\max} - t_{\min}$ (s)	$(t_{\min} + t_{\max}) / 2$ (s)
A1	0	10	150	70	125	55	98
A2	0	10	250	65	115	50	90
A3	0	15	250	50	83	33	67
A4	0	15	350	43	78	35	61
A5	0	15	450	41	78	37	60
A6	0	20	350	36	66	30	51
A7	0	20	450	32	66	34	49
A8	0	20	550	30	66	36	48
A9	5	10	150	74	155	81	115
A10	5	10	250	62	150	88	106
A11	5	10	250	65	129	64	97
A12	5	15	250	45	100	55	73
A13	5	15	350	44	90	46	67
A14	5	15	350	45	85	40	65
A15	5	15	450	38	78	40	58
A16	5	20	350	32	64	32	48
A17	5	20	350	36	68	32	52
A18	5	20	450	33	59	26	46
A19	5	20	550	30	62	32	46

III.1.2.4. Analyse des courbes de DTS obtenues par colorimétrie

La Figure 79 présente les courbes expérimentales de DTS obtenues par analyse colorimétrique des joncs extrudés pour les essais A1 à A8, en l'absence d'agent oxydant. La Figure 80 présente les courbes expérimentales pour les essais A9 à A19, réalisés en présence d'agent oxydant.

Que l'on soit en présence ou en l'absence d'agent oxydant, on constate que :

- l'augmentation du débit entraîne un décalage vers les temps courts et une diminution de la largeur des courbes de DTS ;
- l'augmentation de la vitesse de rotation conduit à un décalage vers les temps courts des courbes de DTS, sans effet notable sur la largeur des distributions.

La présence de l'agent oxydant, et donc l'avancement de la réaction, tend à augmenter la largeur de la distribution, et ce d'autant plus que le débit est faible.

Les valeurs des temps de séjour moyens et des écarts-type déterminées d'après les courbes expérimentales de DTS sont présentées dans le Tableau 34.

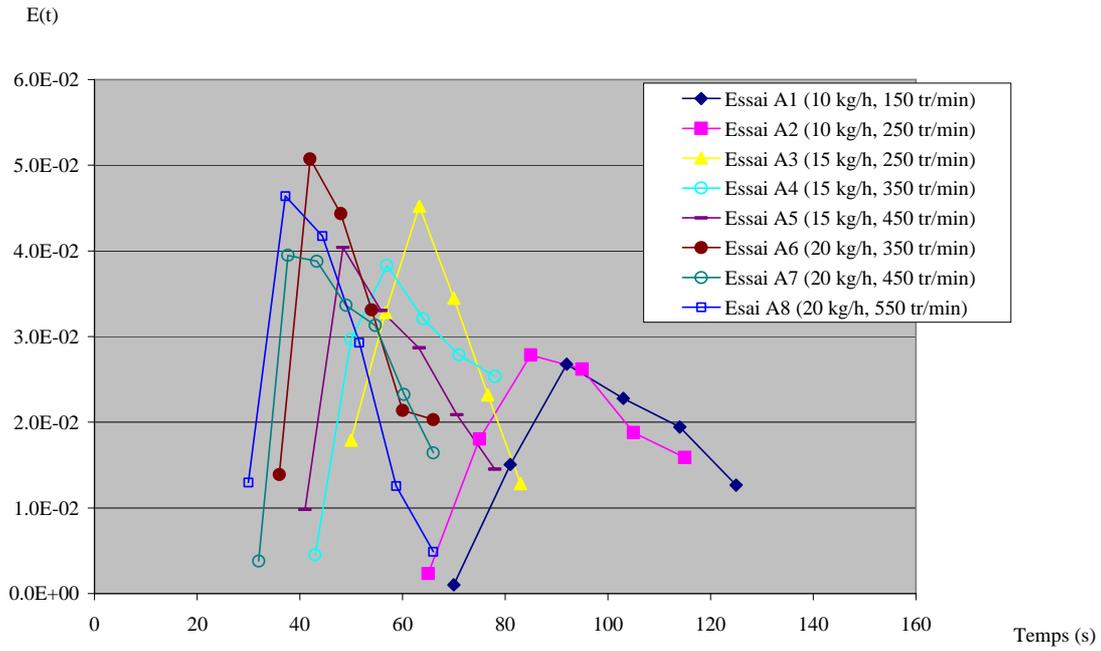


Figure 79. Courbes expérimentales de DTS obtenues au CVG (essais A1 à A8, sans oxydant)

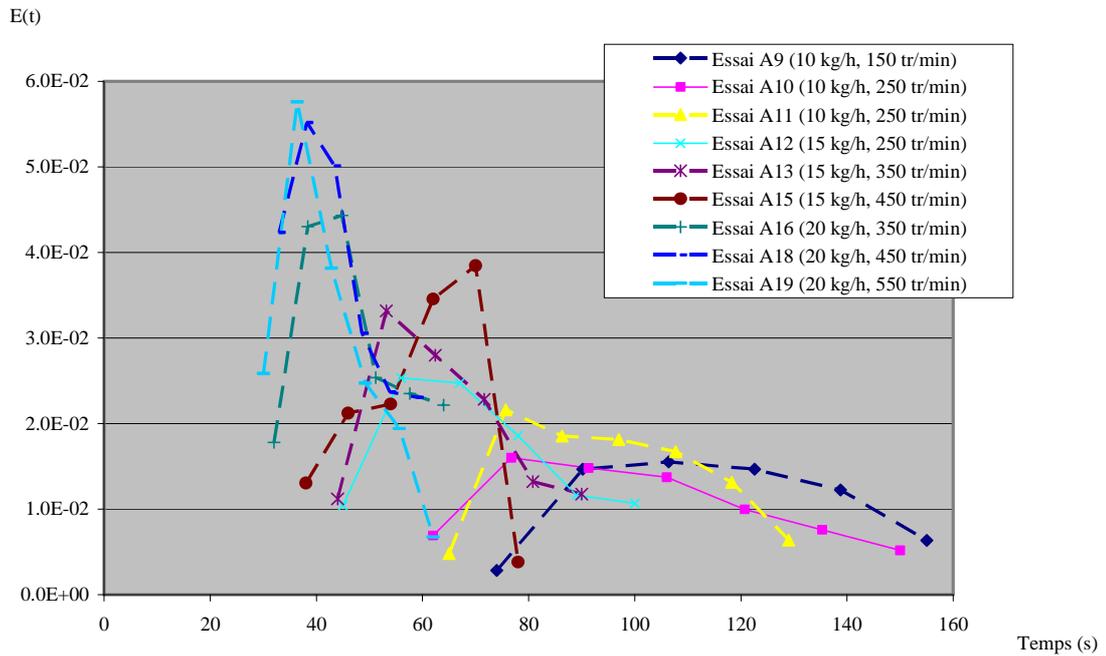


Figure 80. Courbes expérimentales de DTS obtenues au CVG (essais A9 à A19, en présence d'oxydant)

Tableau 34. Valeurs du temps de séjour moyen et de la variance déterminées d'après les courbes expérimentales de DTS

N° essai	% H ₂ O ₂	Débit visé (kg.h ⁻¹)	N (tr.min ⁻¹)	Temps de séjour moyen (s)	Ecart-type
A1	0	10	150	100	13.1
A2	0	10	250	92	12.3
A3	0	15	250	62	9.0
A4	0	15	350	61	9.0
A5	0	15	450	58	9.5
A6	0	20	350	50	7.7
A7	0	20	450	48	8.6
A8	0	20	550	45	8.1
A9	5	10	150	115	20.3
A10	5	10	250	101	22.8
A11	5	10	250	95	16.4
A12	5	15	250	70	14.3
A13	5	15	350	64	11.8
A15	5	15	450	59	10.1
A16	5	20	350	47	8.6
A18	5	20	450	44	7.2
A19	5	20	550	42	8.0

Les résultats du Tableau 34 permettent de confirmer les tendances observées par simple analyse des temps de séjour minimum et maximum. Le temps de séjour moyen diminue lorsque le débit et la vitesse de rotation augmentent (Figure 83). L'écart-type de la distribution diminue lorsque le débit augmente, mais semble peu influencé par la vitesse de rotation.

Sur l'ensemble des essais réalisés ici, les temps de séjour moyens déduits des courbes expérimentales de DTS obtenues par colorimétrie sont très bien corrélés aux temps de séjour médians calculés à partir des valeurs de t_{\min} et t_{\max} (Figure 81).

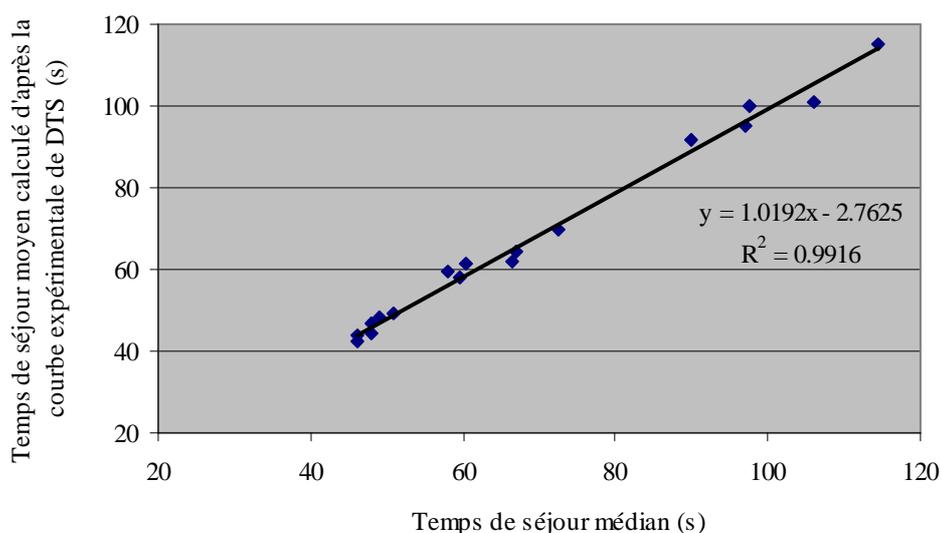


Figure 81. Temps de séjour moyen obtenu par les mesures colorimétriques de DTS en fonction du temps de séjour médian calculé à partir des valeurs de t_{\min} et t_{\max}

De même, les écart-types déduits des courbes expérimentales de DTS sont bien corrélés linéairement aux durées de perception du traceur en sortie de filière (Figure 82), et ce malgré le manque de connaissance de la quantité exacte de traceur introduite pour chaque essai.

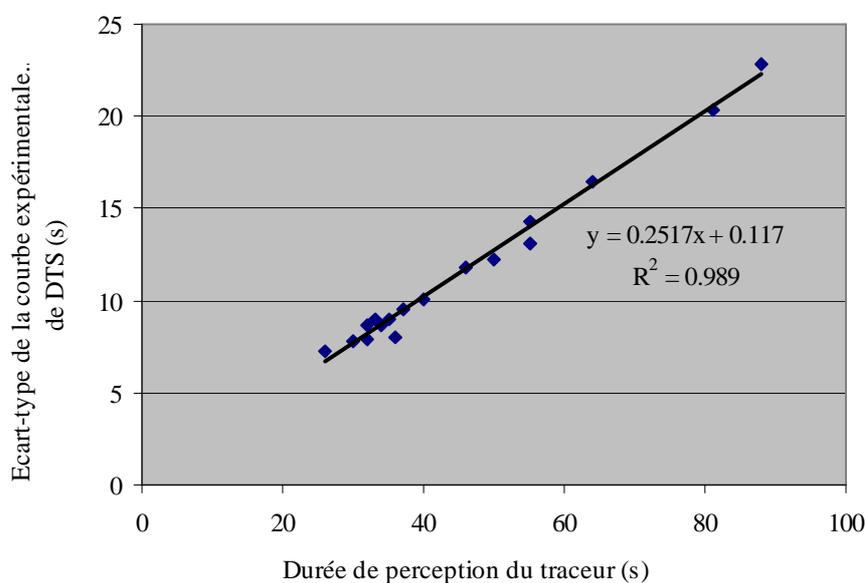


Figure 82. Ecart-type de la DTS obtenue par les mesures colorimétriques en fonction de la durée de perception du traceur en sortie de filière

Dans la suite de nos travaux, à défaut de courbes expérimentales de DTS complètes, nous pourrions donc utiliser les valeurs de t_{\min} et t_{\max} pour estimer le temps de séjour moyen et la variance de la DTS.

Alors que le temps de séjour moyen semble peu affecté par la présence de l'agent oxydant (Figure 83), les écart-types des courbes expérimentales de DTS diffèrent suivant que l'agent oxydant est présent ou absent (Figure 84). Or l'écart-type, traduisant l'importance de la dispersion de la courbe de DTS, est un indicateur du niveau de dégradation du biopolymère. Théoriquement, la dispersion est d'autant plus importante que la viscosité est faible - et donc le niveau de dégradation du polymère important. Pour les essais à 10 kg/h, à 15 kg/h et 250 tr/min, et à 15 kg/h et 350 tr/min, les courbes de DTS mesurées en présence d'agent oxydant sont plus dispersées qu'en l'absence d'agent oxydant (Figure 84). Ceci s'explique probablement par le fait que lorsque l'agent oxydant est présent, la viscosité est fortement réduite à cause de l'action chimique de l'oxydant, et ce d'autant plus que le débit est faible (c'est-à-dire que le temps de séjour est long).

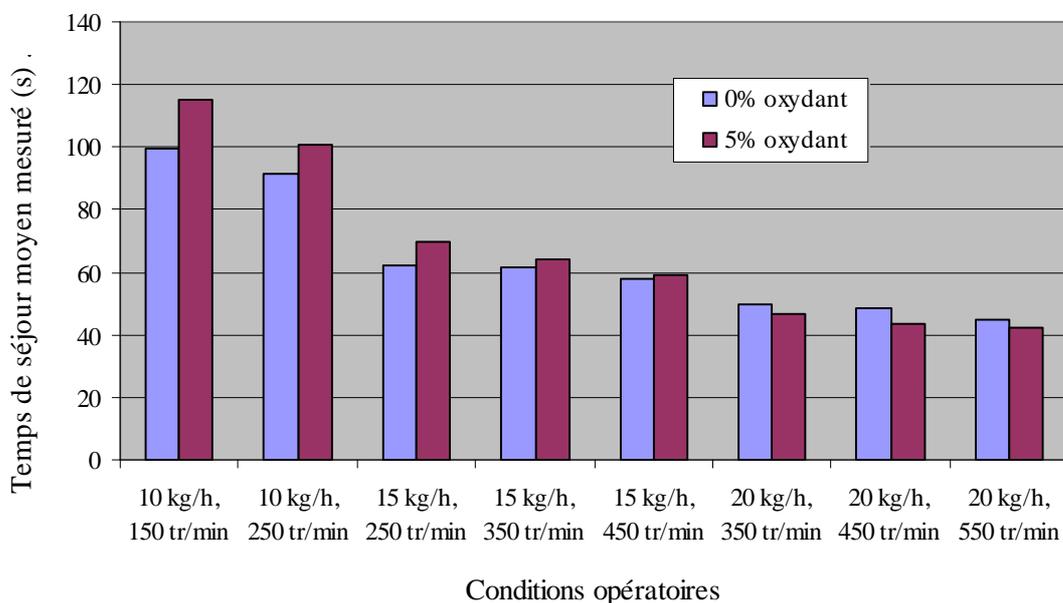


Figure 83. Comparaison des temps de séjour moyens mesurés en l'absence et en présence de l'agent oxydant

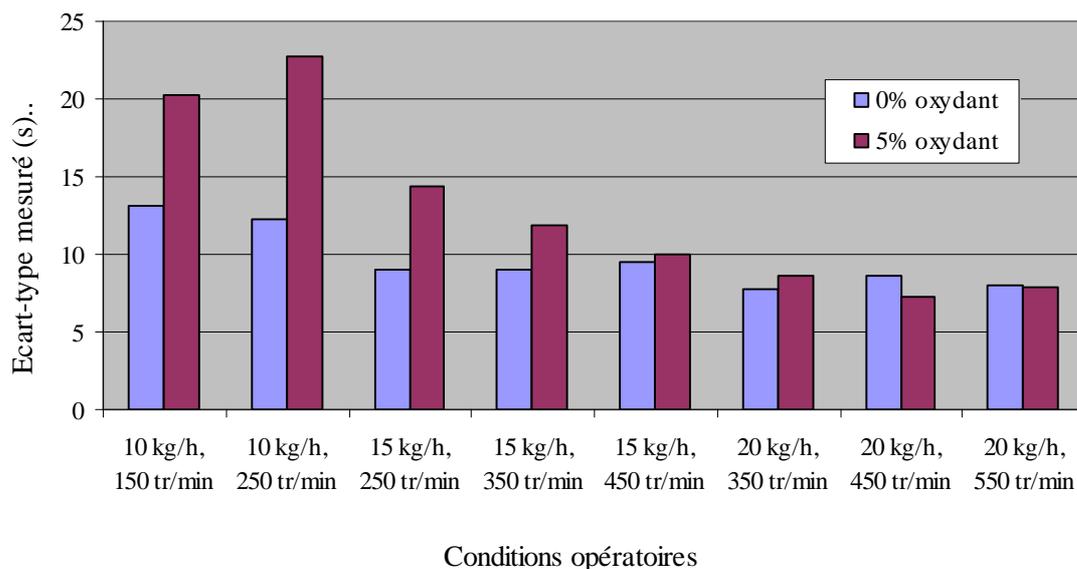


Figure 84. Comparaison des écart-types mesurés sur les courbes de DTS en l'absence et en présence de l'agent oxydant

En revanche, lorsque le débit est égal à 15 kg/h et la vitesse de rotation égale à 450 tr/min, ou encore lorsque le débit est égal à 20 kg/h, les variances calculées sur les courbes de DTS ne paraissent pas significativement différentes suivant que l'oxydant est présent ou absent. De plus, les légères différences observées peuvent être dues à des erreurs de mesure.

En effet, la méthode de mesure utilisée peut donner lieu à plusieurs sources d'incertitudes :

- incertitude quant à la reproductibilité du trajet parcouru par le traceur dans la trémie d'alimentation ;
- erreurs liées à l'instabilité du système d'alimentation ;
- erreur sur les temps chronométrés liée au temps de réaction de l'expérimentateur pour la détection visuelle de la présence du traceur en sortie et la découpe de l'échantillon ;
- erreur de mesure lors de l'analyse colorimétrique.

Afin de déterminer un ordre de grandeur des erreurs associées aux mesures du temps de séjour moyen et de l'écart-type des distributions, nous considérons les essais répétés, pour lesquels nous disposons des valeurs de t_{\min} et t_{\max} . Nous estimons les valeurs du temps de séjour moyen et de l'écart type en utilisant les relations linéaires obtenues précédemment, entre le temps de séjour moyen et $\frac{t_{\min} + t_{\max}}{2}$ d'une part, et entre l'écart-type et $t_{\max} - t_{\min}$ d'autre part. Les valeurs ainsi estimées sont présentées dans le Tableau 35.

Tableau 35. Temps de séjour moyens et écart-types estimés pour les essais répétés

Essais répétés	$(t_{\min} + t_{\max}) / 2$ (s)	Temps de séjour moyen estimé (s)	$t_{\max} - t_{\min}$ (s)	Ecart-type estimé (s)
A10	106	105	88	22
A11	97	96	64	16
A13	67	66	46	12
A14	65	63	40	10
A16	48	46	32	8
A17	52	50	32	8

Le Tableau 36 présente les pourcentages d’erreur sur les temps de séjour moyens et les écart-types estimés pour les essais répétés. Pour un couple d’essais répétés, les pourcentages d’erreurs sont calculés par rapport à la moyenne des deux valeurs obtenues. Alors que les erreurs sur le temps de séjour moyens sont relativement faibles (inférieures à 5 %), les pourcentages d’erreur sur les écart-types sont nettement plus importants, atteignant 15.7 % entre les essais A10 et A11.

Tableau 36. Pourcentage d’erreur sur les temps de séjour moyens et les écart-types pour les essais répétés

Essais répétés	% d’erreur sur le temps de séjour moyen estimé	% d’erreur sur l’écart-type estimé
A10 et A11	4.6	15.7
A13 et A14	1.4	6.9
A16 et A17	3.8	0.0

En effet, comme en témoigne la Figure 85, la DTS expérimentale correspondant à l’essai A11 est moins dispersée que celle correspondant à l’essai A10 alors que les deux essais ont été réalisés dans les mêmes conditions.

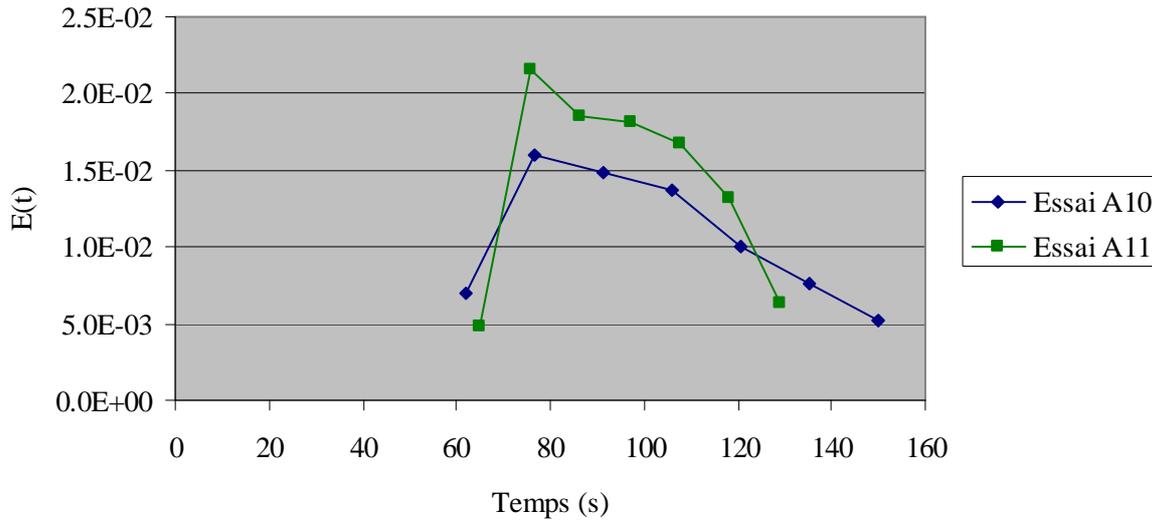


Figure 85. Comparaison des courbes expérimentales de DTS pour les essais A10 et A11

Nous prenons comme marges d'erreur les valeurs maximales des pourcentages d'erreur ainsi calculés, c'est-à-dire 4.6 % pour le temps de séjour moyen et 15.7 % pour l'écart-type.

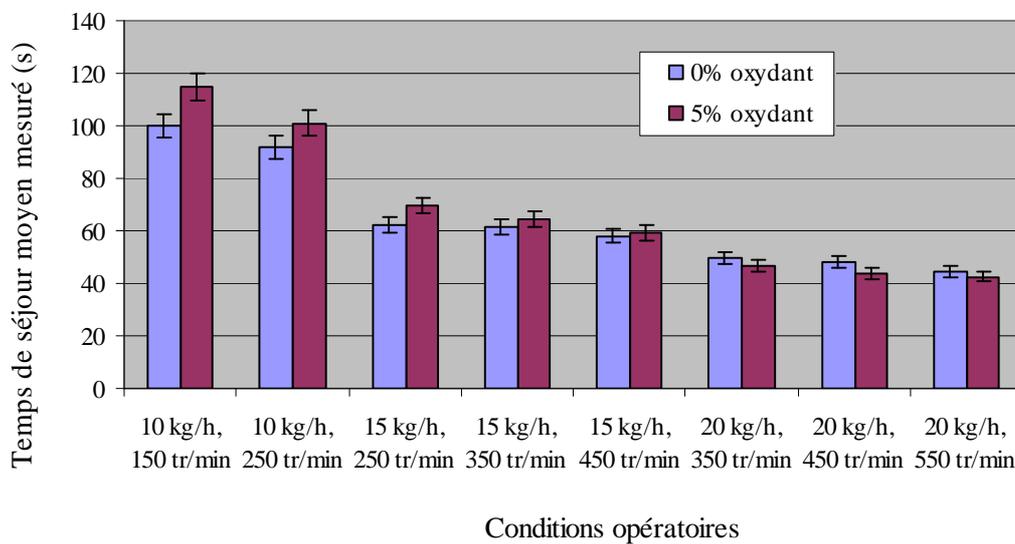


Figure 86. Comparaison des temps de séjour moyens mesurés en l'absence et en présence de l'agent oxydant, avec erreurs de mesure

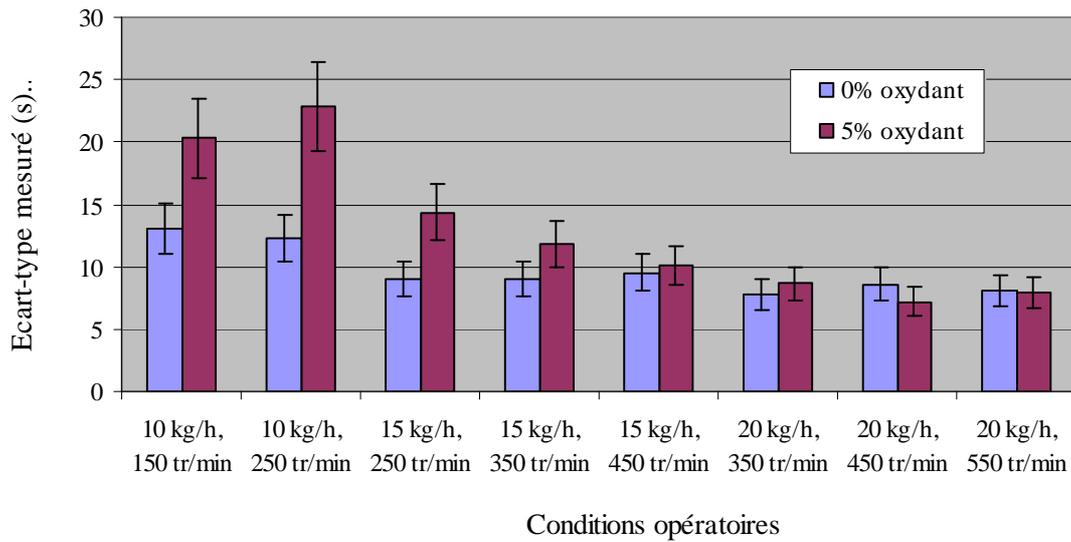


Figure 87. Comparaison des écart-types mesurés en l'absence et en présence de l'agent oxydant, avec erreurs de mesure

Etant donné l'ampleur de l'incertitude sur la mesure de la variance, nous pouvons en définitive considérer que la présence de l'agent oxydant n'a un effet significatif sur la variance que pour les essais à 10 kg/h, ainsi que pour l'essai à 15 kg/h et 250 tr/min. Dans ces conditions, la dispersion des courbes de DTS est plus importante en présence d'oxydant.

III.1.2.5. Simulation

Afin de tester la capacité du modèle à prédire l'effet des paramètres opératoires sur la DTS, nous avons simulé les essais A1 à A19. Ceci a nécessité au préalable de choisir un nombre de RCPA pour représenter l'écoulement dans la zone de transport fondu.

Le nombre de RCPA doit être d'autant plus élevé que la viscosité de la matière est importante. En effet, la dispersion de la courbe de DTS (et par conséquent le macromélange) est d'autant plus importante que la viscosité du matériau est faible. Au contraire, une élévation de la viscosité du matériau traité tend à réduire la dispersion de la DTS, de sorte que le comportement hydrodynamique se rapproche d'un écoulement de type piston. Ceci se traduit dans le modèle par un plus grand nombre de RCPA.

Nous avons observé lors des mesures expérimentales de la DTS que, pour les débits les plus faibles, la dispersion était plus importante dans le cas où l'agent oxydant était présent,

traduisant une moindre consistance du matériau. Par conséquent, le nombre de RCPA doit être plus faible lorsque l'agent oxydant est présent que lorsqu'il est absent.

Puisque nous avons vérifié que les temps t_{\min} et t_{\max} étaient de bons indicateurs de la forme de la DTS, nous pouvons les utiliser pour caler le nombre de RCPA. Dans notre modèle, le nombre de RCPA influe essentiellement sur la variance de la DTS, qui, comme nous l'avons montré (Figure 82), est bien corrélée à la durée de perception du traceur coloré en sortie de filière, donnée par $(t_{\max}-t_{\min})$. Par conséquent, nous avons choisi de retenir pour les simulations le nombre de RCPA qui permet de minimiser l'écart entre les valeurs expérimentales et simulées $(t_{\max}-t_{\min})$. Pour ce faire, nous avons calculé la moyenne des valeurs expérimentales de $(t_{\max}-t_{\min})$ obtenues pour l'ensemble des essais sans oxydant d'une part, et pour l'ensemble des essais avec oxydant d'autre part. La valeur moyenne de $(t_{\max}-t_{\min})$ obtenue pour les essais sans oxydant est de 39 s, contre 50 s pour les essais en présence d'oxydant.

Nous avons alors simulé les huit combinaisons de conditions opératoires testées, et ce avec un nombre croissant de RCPA. Le nombre minimal de RCPA pris pour ces simulations est de 20 car, en dehors du premier élément de vis, qui correspond à la zone d'alimentation et n'est pas pris en compte dans la zone de transport fondu, le profil de la BC21 comporte 20 éléments de vis distincts successifs. Les simulations ont été effectuées à l'aide du logiciel USIM PAC en utilisant un modèle d'extrusion « non réactif » dans lequel la viscosité est supposée constante tout le long de la vis. C'est le nombre de RCPA qui permet ici de rendre compte de l'effet de la viscosité « globale » du matériau sur la DTS. L'objectif est de tester la capacité du modèle à prédire l'effet du débit et de la vitesse de rotation sur la DTS.

Chaque simulation fournit une courbe de DTS. Des valeurs théoriques de t_{\min} et t_{\max} sont déterminées d'après les courbes de DTS simulées pour chacun des essais. Les valeurs simulées de t_{\min} et t_{\max} sont ici définies comme étant les temps pour lesquels la fonction de distribution des temps de séjour $E(t)$ simulée est égale à 0.01 (Figure 88). Cette valeur seuil a été fixée d'après les courbes expérimentales de DTS obtenues par analyse colorimétrique des joncs extrudés. Elle correspond à la moyenne des ordonnées des premiers et derniers points sur l'ensemble des courbes expérimentales de DTS, sans oxydant (Figure 79) et en présence d'oxydant (Figure 80).

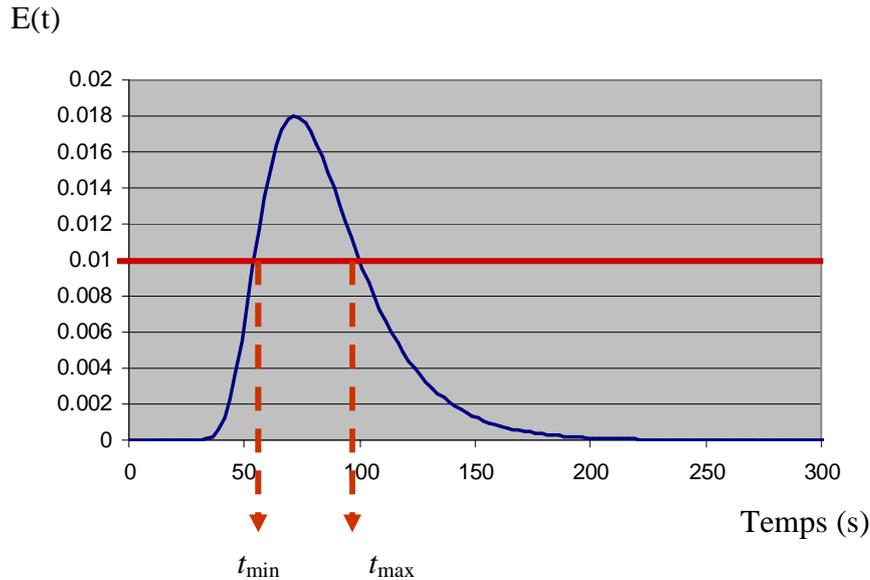


Figure 88. Détermination des valeurs théoriques de t_{\min} et t_{\max} à partir de la courbe de DTS simulée

Les résultats de simulation avec un nombre croissant de RCPA nous ont conduits à utiliser un modèle à 25 RCPA pour les essais sans oxydant, et à 20 RCPA pour les essais en présence d'oxydant. Le nombre plus faible de RCPA retenu pour les essais en présence d'oxydant traduit le fait que le matériau est globalement moins visqueux lorsque la réaction d'oxydation a lieu.

Les courbes de DTS simulées pour les essais sans oxydant sont présentées sur la Figure 89, et les courbes correspondant aux essais avec oxydant sur la Figure 90. La comparaison des courbes de DTS mesurées et simulées montre que les effets du débit d'alimentation et de la vitesse de rotation des vis sur la DTS sont bien décrits par le modèle. Le modèle prédit bien un décalage vers les temps courts de la DTS et une diminution de la dispersion lorsque le débit augmente, une diminution du temps de retard lorsque la vitesse de rotation augmente, et une dispersion des courbes de DTS plus importante en présence de l'agent oxydant, liée à une viscosité globalement plus faible. Pour l'ensemble des conditions opératoires, les temps de séjour moyens simulés sont proches des temps de séjour moyens mesurés, aussi bien pour les essais sans oxydant (Figure 91) que pour les essais en présence d'oxydant (Figure 92).

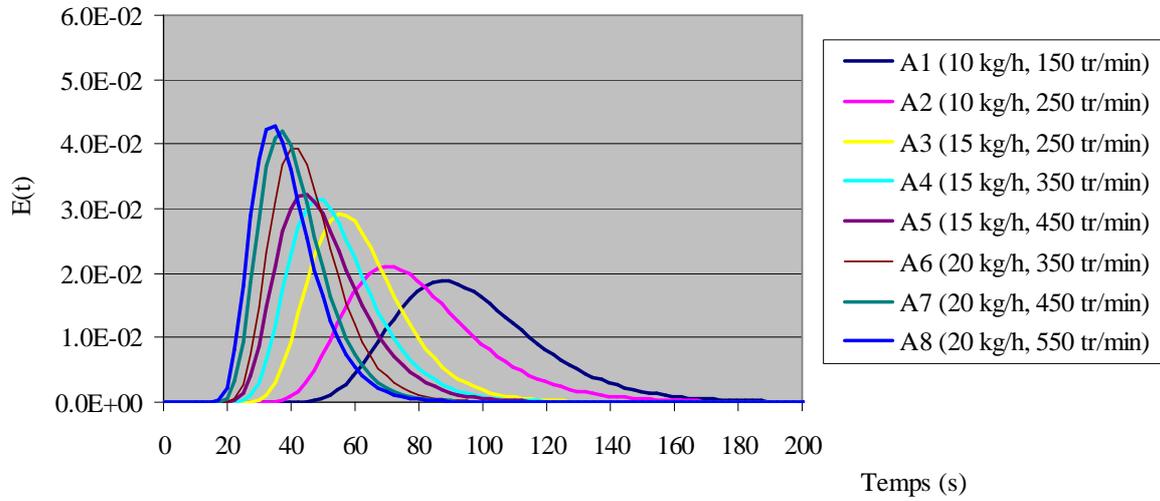


Figure 89. Courbes de DTS simulées pour les essais sans oxydant - modèle à 25 RCPA

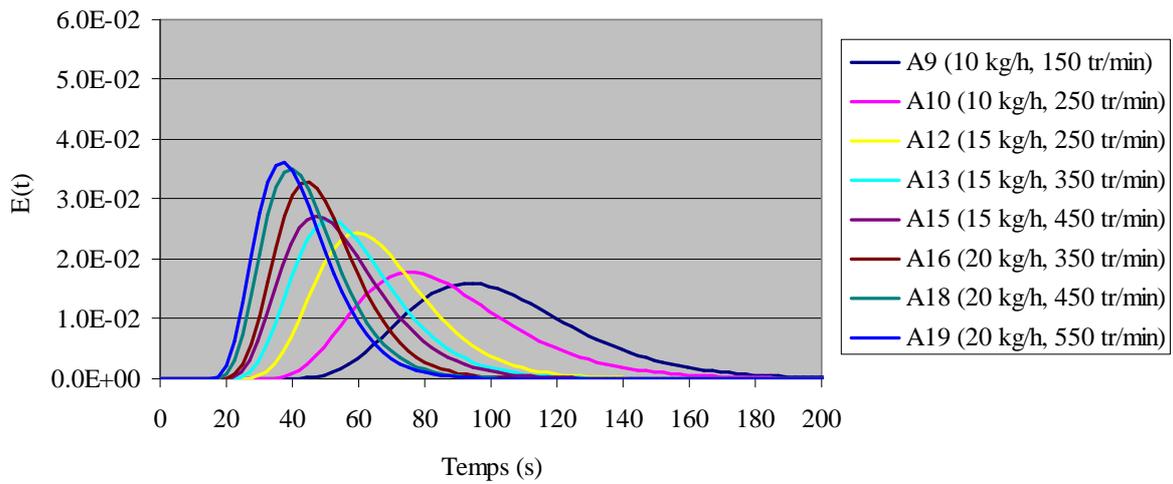


Figure 90. Courbes de DTS simulées pour les essais avec oxydant - modèle à 20 RCPA

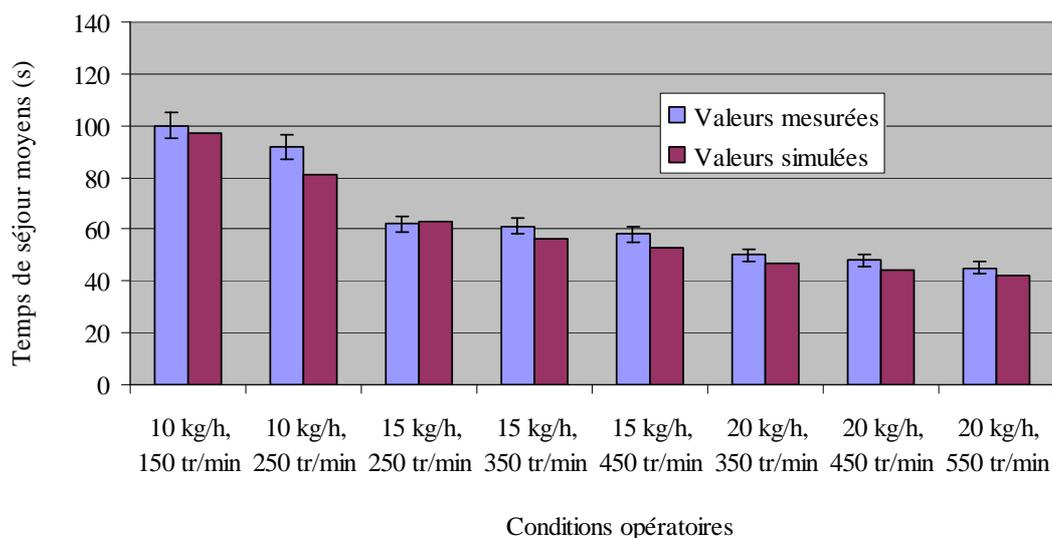


Figure 91. Comparaison des temps de séjour moyens mesurés et simulés pour les essais sans oxydant - modèle à 25 RCPA

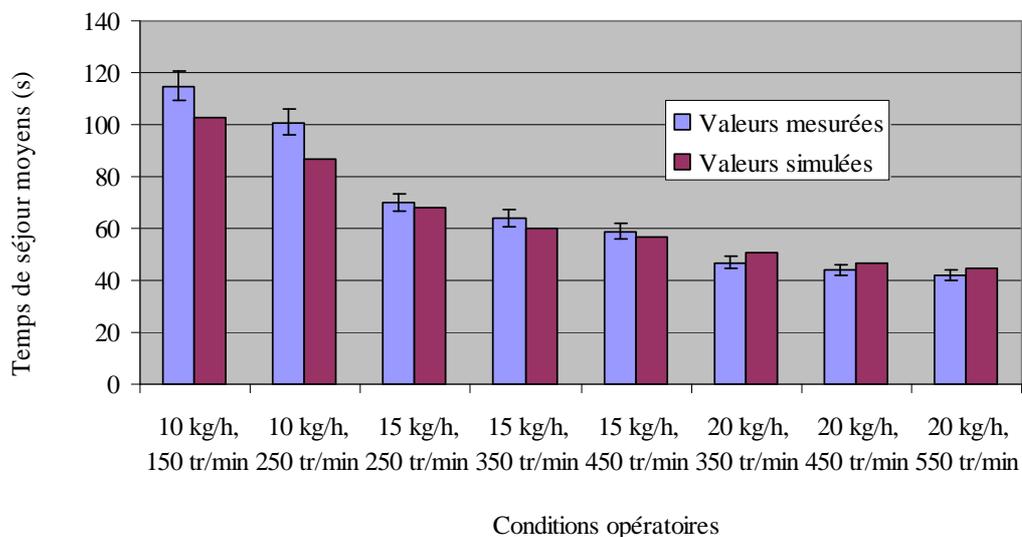


Figure 92. Comparaison des temps de séjour moyens mesurés et simulés pour les essais avec oxydant - modèle à 20 RCPA

La validité du modèle proposé quant à la capacité de prédire les caractéristiques de la DTS en fonction du débit et de la vitesse de rotation est donc tout à fait satisfaisante.

III.1.2.6. Conclusion

La confrontation entre les mesures de DTS réalisées au CVG et les résultats de simulation montre qu'avec un nombre constant de RCPA, le modèle permet de prédire les effets du débit et de la vitesse de rotation sur la DTS dans une large gamme de conditions opératoires (10 à 20 kg/h ; 150 à 550 tr/min). En revanche, comme nous l'avons déjà souligné lors de l'analyse de sensibilité, le modèle d'écoulement ne permet pas de prédire l'effet de la viscosité sur la DTS sans modifier le nombre de RCPA. Ceci est lié à la structure-même du modèle qui consiste à adopter une discrétisation en RCPA d'après ajustement d'une DTS simulée sur une DTS expérimentale. Les DTS expérimentales obtenues en présence d'oxydant étant plus dispersées que les DTS obtenues en l'absence d'oxydant, nous avons donc été amenés à utiliser un nombre de RCPA plus faible pour les essais en l'absence d'oxydant. Le nombre plus faible de RCPA retenu pour les essais en présence d'oxydant ne concerne que les éléments de vis à pas direct. En effet, d'après les règles que nous avons adoptées pour la discrétisation du profil en RCPA, les éléments restrictifs à pas inverse ou les blocs malaxeurs sont représentés chacun par un seul RCPA. Ainsi, le nombre plus faible de RCPA pour les essais en présence d'oxydant traduit le fait que, dans les éléments de convoyage ou de mise en pression que sont les vis à pas direct, le mélange du matériau est plus important du fait de sa plus grande fluidité.

Cette étude nous a permis d'évaluer l'influence relative de la réaction d'oxydation et des autres paramètres opératoires (débit et vitesse de rotation) sur la DTS. Nous avons constaté que la présence de l'oxydant - et donc la réaction d'oxydation - peut faire augmenter la dispersion de la DTS, traduisant une viscosité globalement plus faible du matériau traité comparativement aux essais sans oxydant. Cependant, cet effet n'a pu être observé que pour les essais réalisés aux plus faibles débits et vitesses de rotation, et donc aux temps de séjours les plus longs.

Notre modèle d'écoulement ayant été validé, nous avons alors pu procéder à la validation du modèle complet d'extrusion réactive en nous appuyant sur deux exemples de réactions : la cationisation de l'amidon et l'oxydation de polysaccharides.

III.2. Validation du modèle d'extrusion réactive : cas de la réaction de cationisation de l'amidon

III.2.1. Introduction

Cette étude s'est appuyée sur les résultats obtenus par Tara (2005) lors des travaux menés sur la réaction de cationisation de l'amidon par extrusion réactive. Nous avons cherché à valider notre modèle par comparaison avec des données expérimentales ainsi qu'avec des résultats de simulation obtenus en utilisant le logiciel Ludovic.

Du fait de notre approche de modélisation de l'écoulement (cascade de RCPA avec reflux), nous n'utilisons pas exactement la même méthode de calcul du taux de conversion que Tara (2005) dans le logiciel Ludovic. En plus de la réaction de cationisation présentant une cinétique du second ordre proposée par Ayoub (2004), nous avons introduit une réaction parallèle de dégradation du réactif QUAB[®]. La valeur relative des constantes de vitesse de ces deux réactions est fonction de la température, la réaction de cationisation étant favorisée lorsque la température est plus élevée. En effet, lorsque la température augmente, la viscosité diminue et la mise en contact des réactifs et des sites hydroxyles libres de l'amidon en est facilitée.

L'objectif est ici de vérifier la capacité du modèle à prédire les effets des principaux paramètres opératoires sur le taux d'avancement de la réaction. Nous considérons que cet objectif est atteint si les valeurs du taux de conversion final varient dans le bon sens lorsque les valeurs des paramètres opératoires sont modifiées. L'ordre de grandeur des DS finaux simulés sera comparé aux données expérimentales décrites par Tara (2005).

III.2.2. Effet du débit d'alimentation

En simulant la réaction de cationisation à différents débits, nous obtenons des résultats semblables à ceux obtenus par Tara (2005) à l'aide du logiciel Ludovic (Figure 94). Afin de faciliter la comparaison avec les résultats fournis par le logiciel Ludovic, nous avons présenté nos résultats de simulation en fonction des longueurs axiales décroissantes (c'est-à-dire en partant de la filière et en remontant vers la zone d'alimentation).

Les valeurs des temps de séjour cumulés (Figure 93) sont très proches de celles calculées par le logiciel Ludovic (Figure 94). Le temps de séjour calculé diminue significativement lorsque le débit augmente.

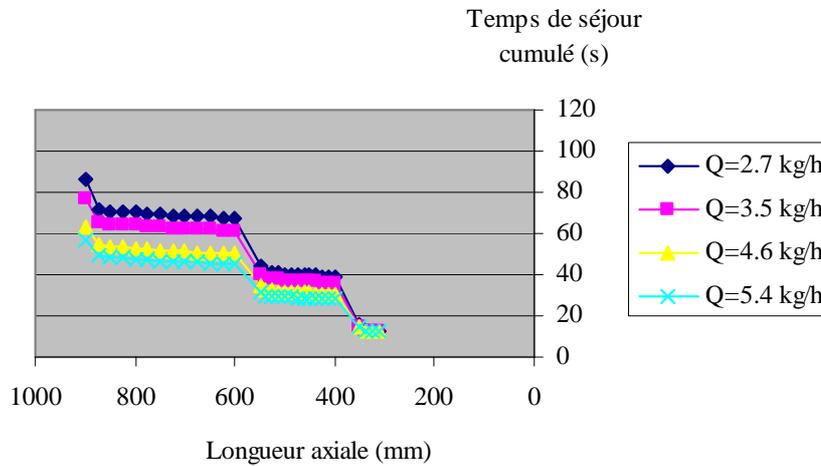


Figure 93. Effet du débit d'alimentation sur le temps de séjour cumulé : simulations modèle RCPA

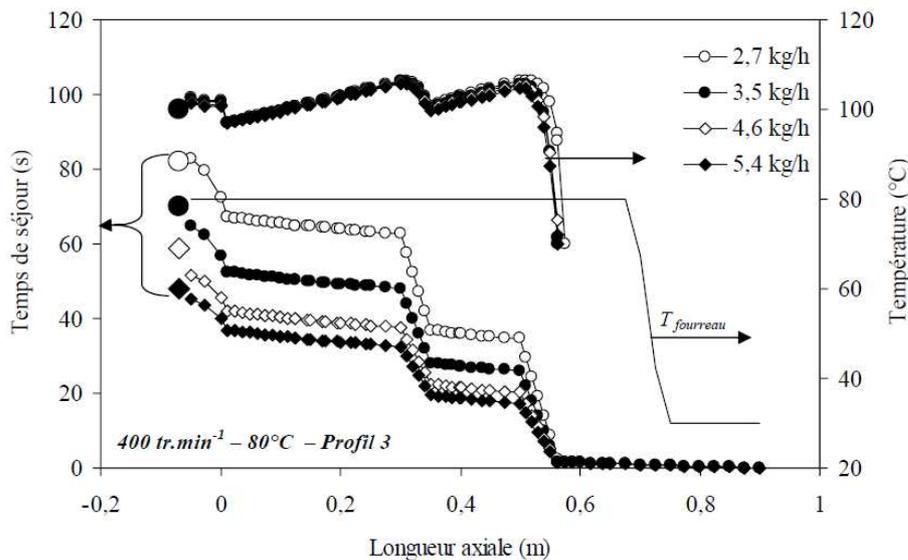


Figure 94. Evolution de la température et du temps de séjour le long des vis pour différents débits : résultat de simulation obtenus en utilisant le logiciel Ludovic (Tara (2005))

La température matière le long des vis ne change quasiment pas lorsque le débit est modifié. Notre modèle prédit une température matière finale proche de 100°C comme le modèle implémenté par Tara (2005) dans le logiciel Ludovic. On note cependant que l'allure des courbes de température matière le long des vis diffère. Dans les résultats de simulation fournis

par le logiciel Ludovic, il semble que les zones remplies de l'extrudeuse se traduisent par un échauffement plus important du matériau. Ceci pourrait venir d'un écart dans les valeurs calculées des puissances générées par dissipation visqueuse.

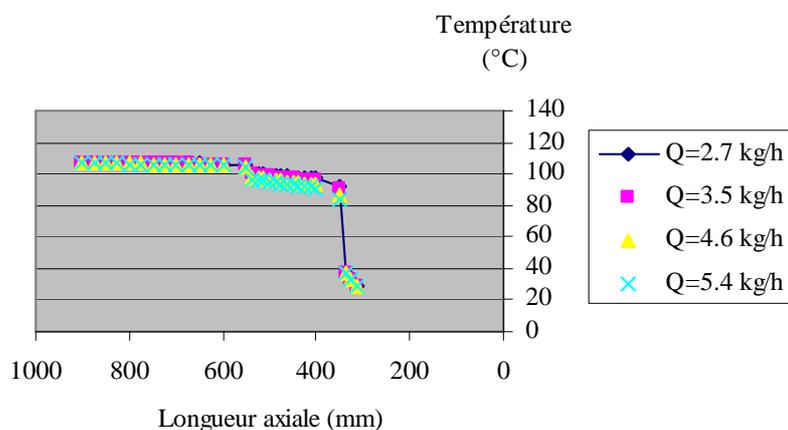


Figure 95. Effet du débit d'alimentation sur la température matière : simulations modèle RCPA

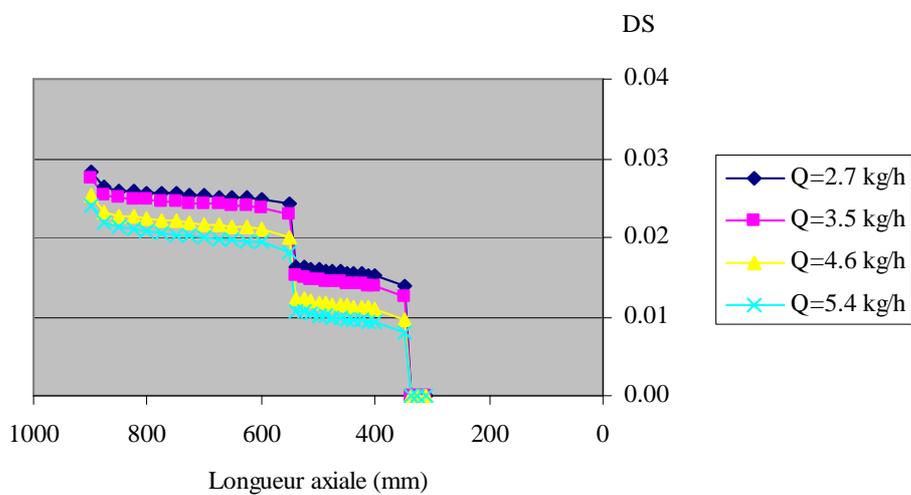


Figure 96. Effet du débit d'alimentation sur le DS le long des vis : simulations modèle RCPA

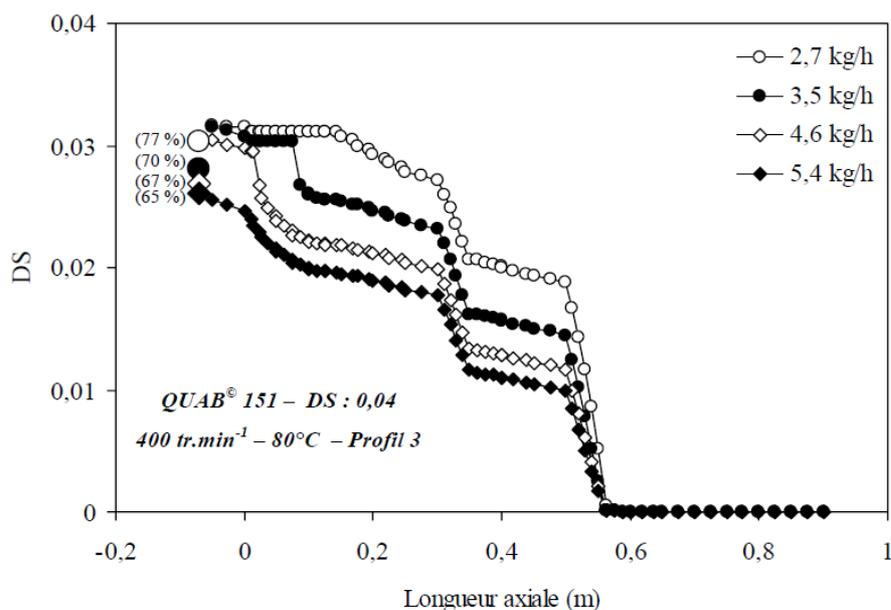


Figure 97. Evolution du DS le long des vis pour différents débits : résultat de simulation obtenus en utilisant le logiciel Ludovic (Tara (2005))

Du fait de la diminution du temps de séjour cumulé, le degré de substitution (DS) final de l'amidon diminue lorsque le débit augmente. Les écarts entre les valeurs des DS calculées avec notre modèle (Figure 96) et les valeurs calculées par le logiciel Ludovic (Figure 97) résultent du fait que nous n'avons pas exactement utilisé la même approche que Tara (2005) pour décrire l'avancement de la réaction le long des vis. Lorsque le débit d'alimentation augmente, il semble que les taux de conversion simulés diminuent plus fortement en utilisant notre modèle qu'en utilisant celui mis en œuvre par Tara (2005) dans le logiciel Ludovic. En effet, d'après la Figure 97, le logiciel Ludovic prédit des DS finaux quasiment égaux pour des débits de 2.7 kg/h, 3.5 kg/h et 4.6 kg/h. Or en utilisant notre modèle nous obtenons une diminution plus importante des DS finaux avec le débit, ce qui semble d'ailleurs plus proche des valeurs expérimentales obtenues par Tara (2005).

III.2.3. Effet de la vitesse de rotation des vis

Au cours d'un procédé d'extrusion réactive, l'augmentation de la vitesse de rotation des vis est susceptible d'induire une diminution du temps de séjour moyen, ce qui peut abaisser le taux de conversion final. Cependant, l'augmentation de la vitesse de rotation peut également

induire une augmentation de la température matière (du fait de l'accroissement de la génération de chaleur par dissipation visqueuse), une diminution de la viscosité (liée à la fois à l'augmentation de température et au caractère rhéofluidifiant de l'amidon), ce qui peut favoriser la mise en contact des réactifs par mélange convectif dans le milieu réactionnel, et une intensification du mélange global dans l'extrudeuse. Or ces effets sur la température et sur la viscosité sont susceptibles de favoriser l'avancement de la réaction. Il semble ambitieux de modéliser distinctement ces différents effets, dont les interactions sont complexes, et il est difficile d'anticiper l'effet de la vitesse de rotation des vis sur le taux de conversion final.

Dans le modèle de cationisation utilisé par Tara (2005), seuls les effets du temps de séjour et de la température sont pris en compte pour calculer l'avancement de la réaction¹⁷. La viscosité étant liée à la température, il apparaît en effet judicieux d'attribuer l'effet de la viscosité sur la réaction à l'effet de la température sur la réaction dans le modèle. C'est l'approche qu'ont adoptée Ayoub (2004) et Tara (2005) en étudiant les cinétiques réactionnelles dans un micro-compounder à différentes températures. L'effet de la viscosité sur la cinétique réactionnelle n'est donc pas étudiée spécifiquement, il est inhérent à l'effet de la température sur la cinétique réactionnelle. C'est ce qui explique qu'une simple loi d'Arrhenius ne permette pas de rendre compte de l'effet de la température sur la réaction, et qu'un paramètre supplémentaire doive être calé expérimentalement (le paramètre χ , que nous avons présenté en II.2.4.1). Bien qu'ayant utilisé un modèle cinétique un peu différent (par la prise en compte d'une réaction parallèle de dégradation du réactif), nous obtenons ici des résultats de simulation proches de ceux obtenus par Tara (2005) expérimentalement et numériquement en utilisant le logiciel Ludovic (Figure 101, Figure 102).

Lorsque la vitesse de rotation des vis augmente, notre modèle prédit une légère diminution du temps de séjour (Figure 98) et une augmentation de la température matière (Figure 99). Les DS finaux obtenus expérimentalement par Tara (2005) à 300 et 400 tr/min sont quasiment égaux. A 150 tr/min, en revanche, la réaction est nettement moins avancée (Figure 100), traduisant un effet prédominant de l'augmentation de la température matière par rapport à l'effet du temps de séjour sur le taux de conversion final dans ces conditions.

¹⁷ Outre le temps de séjour et la température, on pourrait également chercher à estimer une efficacité, ou un taux de mélange « global » dans l'extrudeuse, dont l'effet sur la réussite de la réaction ne peut pas être exclu a priori.

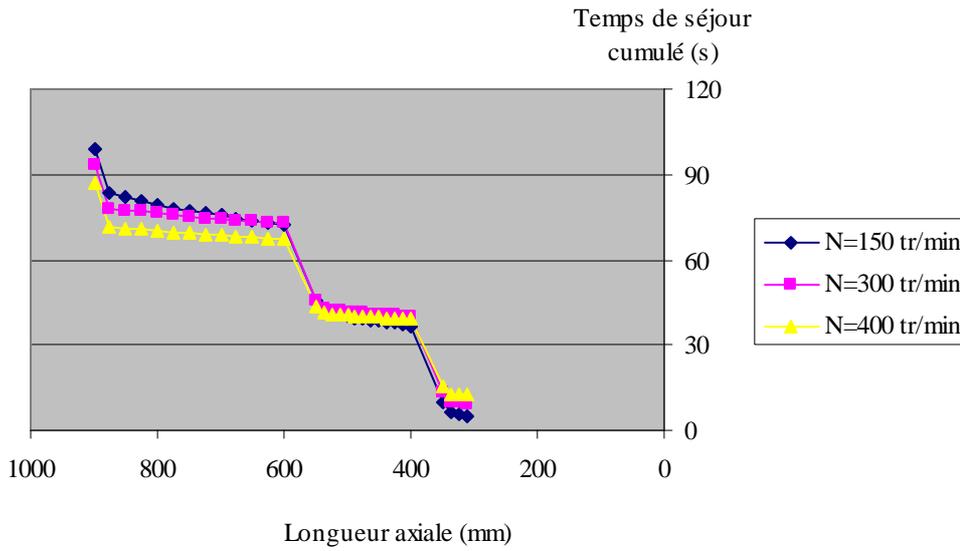


Figure 98. Effet de la vitesse de rotation sur le temps de séjour moyen cumulé : simulations modèle RCPA

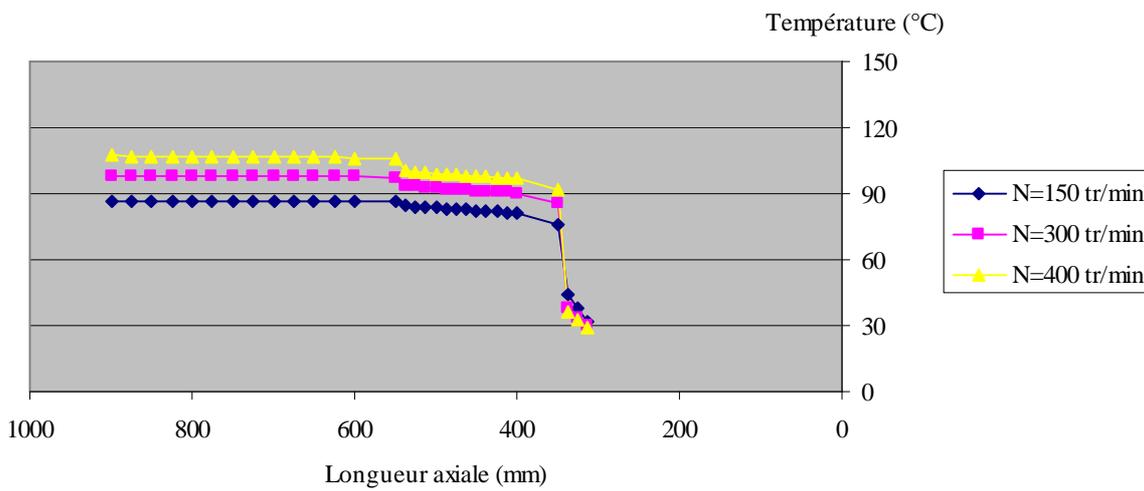


Figure 99. Effet de la vitesse de rotation sur la température matière : simulations modèle RCPA

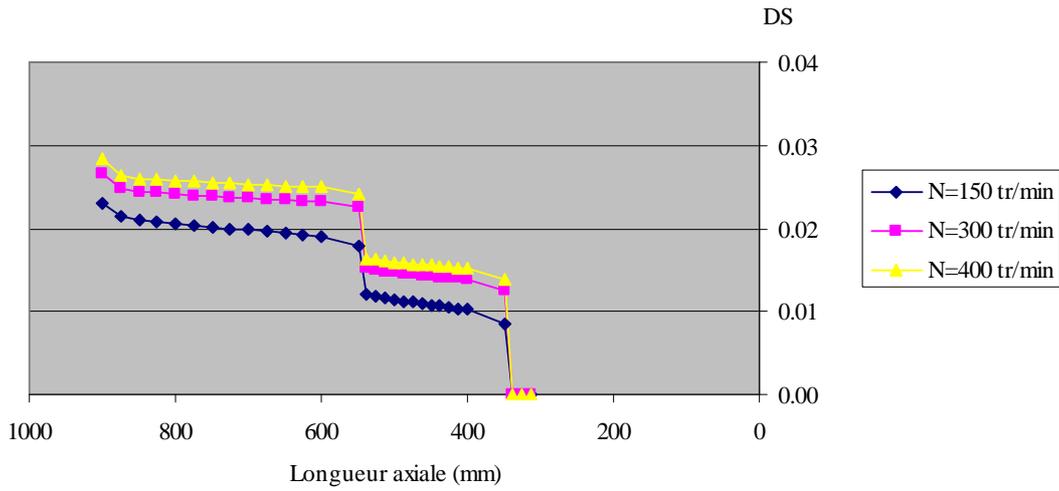


Figure 100. Effet de la vitesse de rotation sur le DS : simulations modèle RCPA

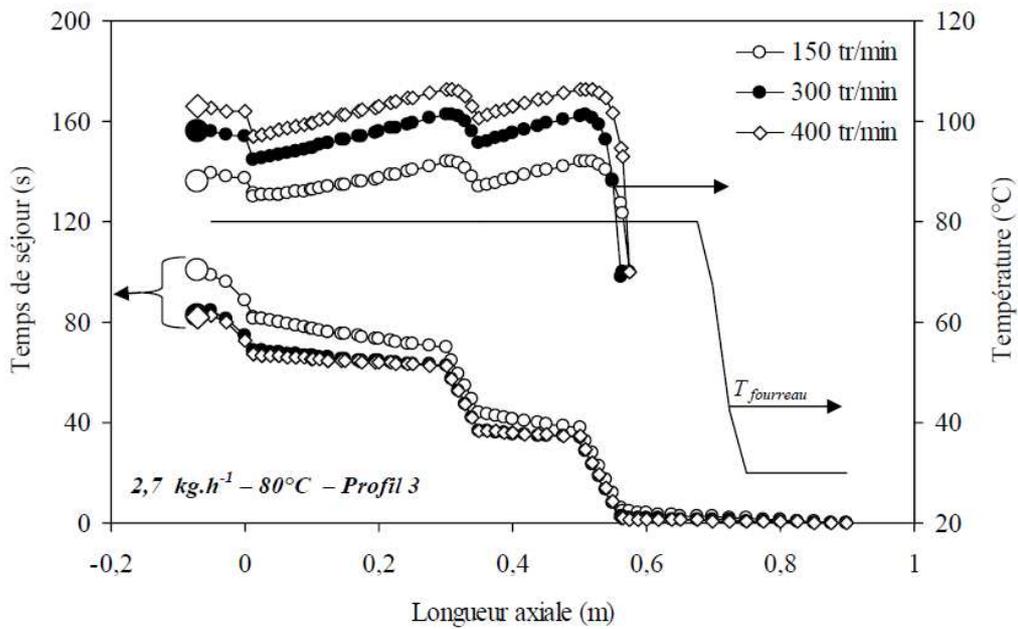


Figure 101. Evolution du temps de séjour et de la température le long des vis pour différentes vitesse de rotation des vis : résultat de simulation obtenus en utilisant le logiciel Ludovic (Tara (2005))

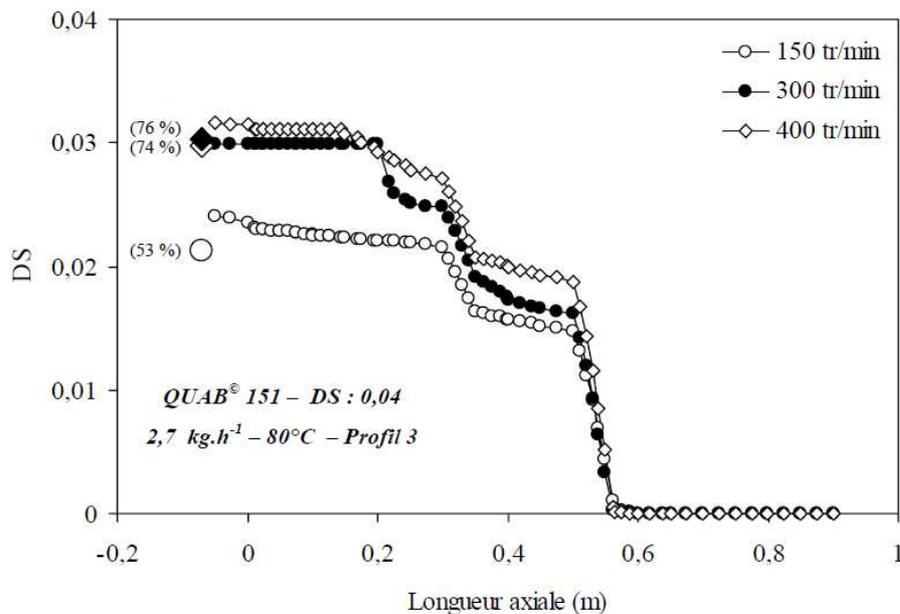


Figure 102. Evolution du DS le long des vis pour différentes vitesses de rotation : résultat de simulation obtenus en utilisant le logiciel Ludovic (Tara (2005))

III.2.4. Effet de la température de régulation du fourreau

Conformément à ce qui avait été obtenu par Tara (2005) à la fois expérimentalement et par la simulation (Figure 105), l'augmentation de la température de régulation du fourreau conduit à des taux de conversion plus importants (Figure 104). Cette augmentation de l'efficacité réactionnelle n'est due qu'à l'augmentation de la température matière (Figure 103) car la température de régulation du fourreau ne joue pas sur les paramètres liés à l'écoulement (DTS, taux de mélange) dans le modèle utilisé.

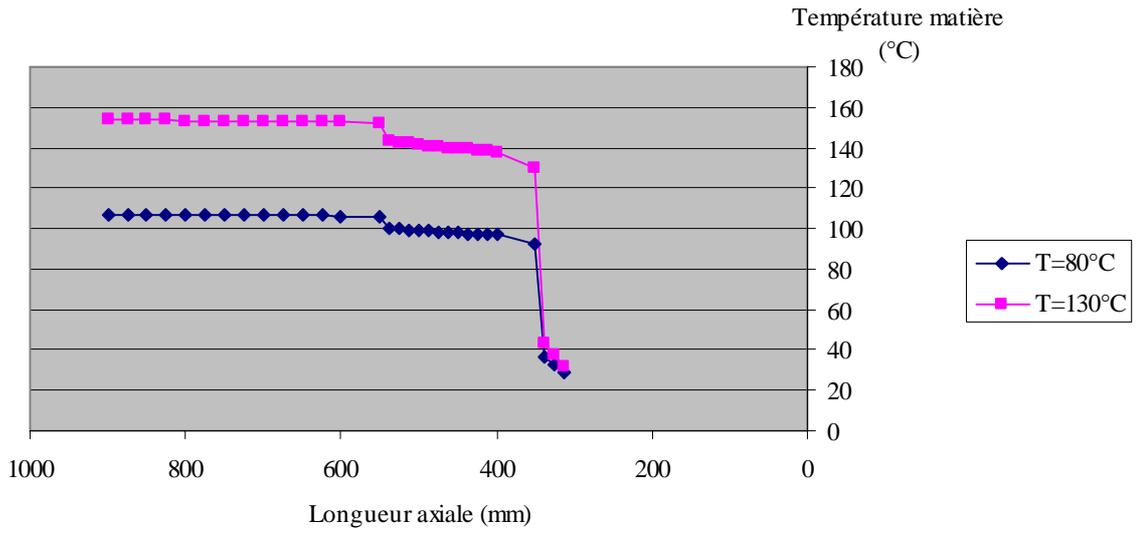


Figure 103. Effet de la température de régulation du fourreau sur la température matière : simulations modèle RCPA

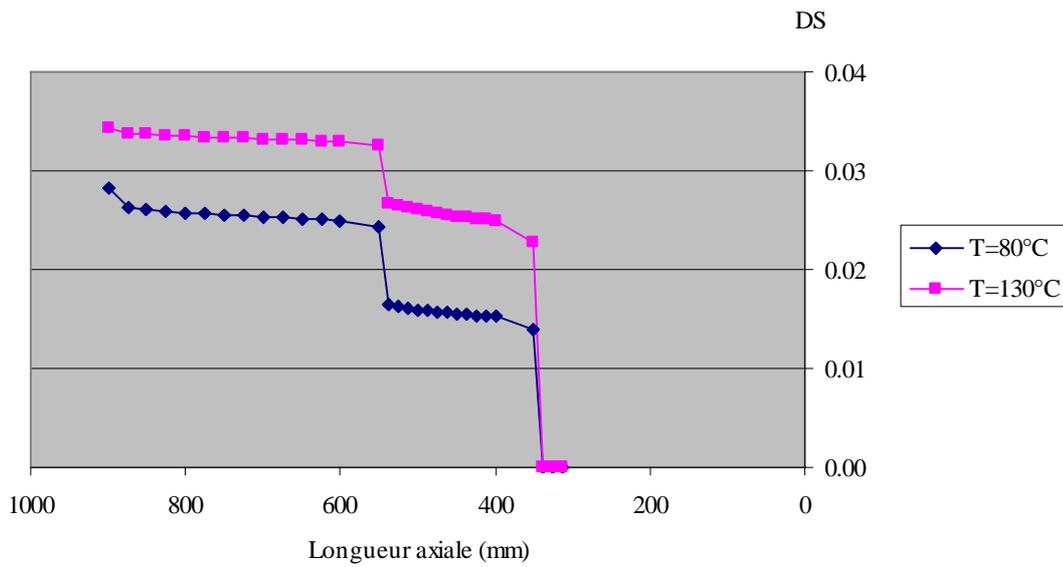


Figure 104. Effet de la température de régulation du fourreau sur le DS : simulations modèle RCPA

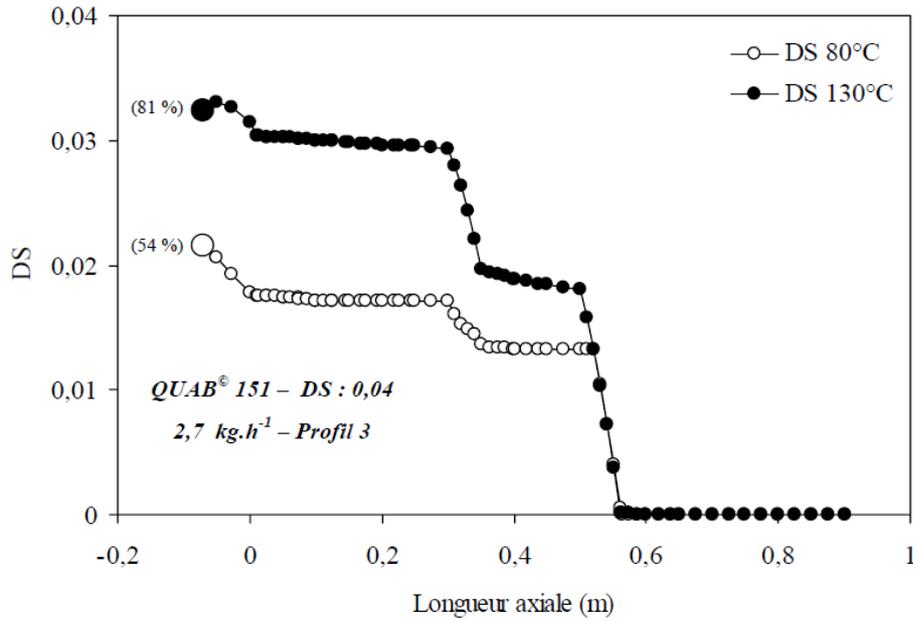


Figure 105. Evolution du DS le long des vis pour deux températures de régulation du fourreau : résultat de simulation obtenus en utilisant le logiciel Ludovic (Tara (2005))

III.2.5. Effet du profil de vis

Le profil 2 ne comporte qu'un élément restrictif, alors que le profil 3 en comporte deux. Le temps de séjour moyen simulé est plus important avec le profil 3 qu'avec le profil 2 (Figure 106), comme dans les résultats de simulation obtenus avec le logiciel Ludovic (Figure 108).

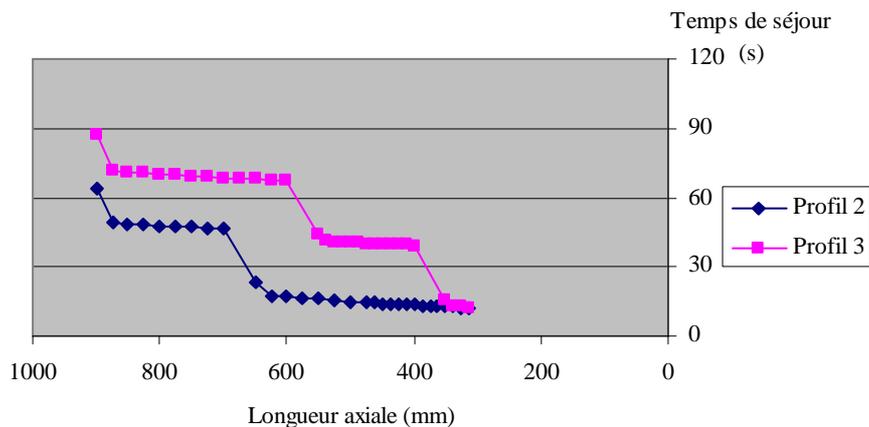


Figure 106. Temps de séjour cumulé pour les profils 2 et 3 : simulations modèle RCPA

Les profils de température obtenus avec notre modèle (Figure 107) sont relativement proches de ceux fournis par le logiciel Ludovic (Figure 108) : à partir du moment où le premier élément restrictif du profil est atteint, les températures matières sont proches de 100°C.

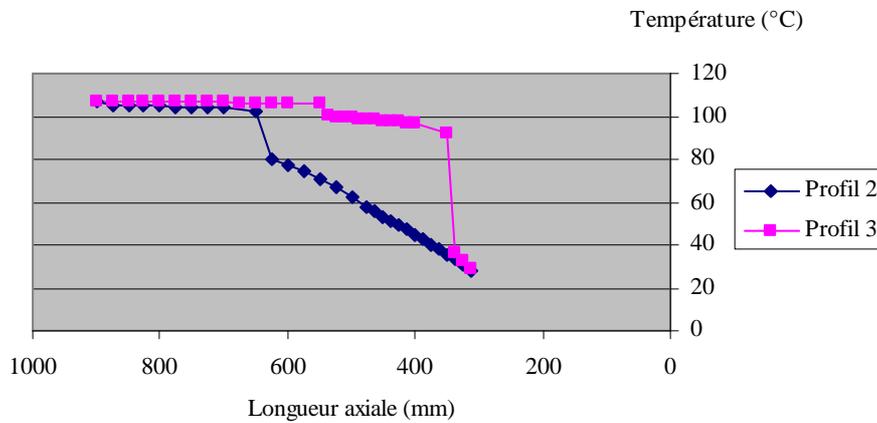


Figure 107. Evolution de la température matière le long des vis pour les profils 2 et 3 : simulations modèle RCPA

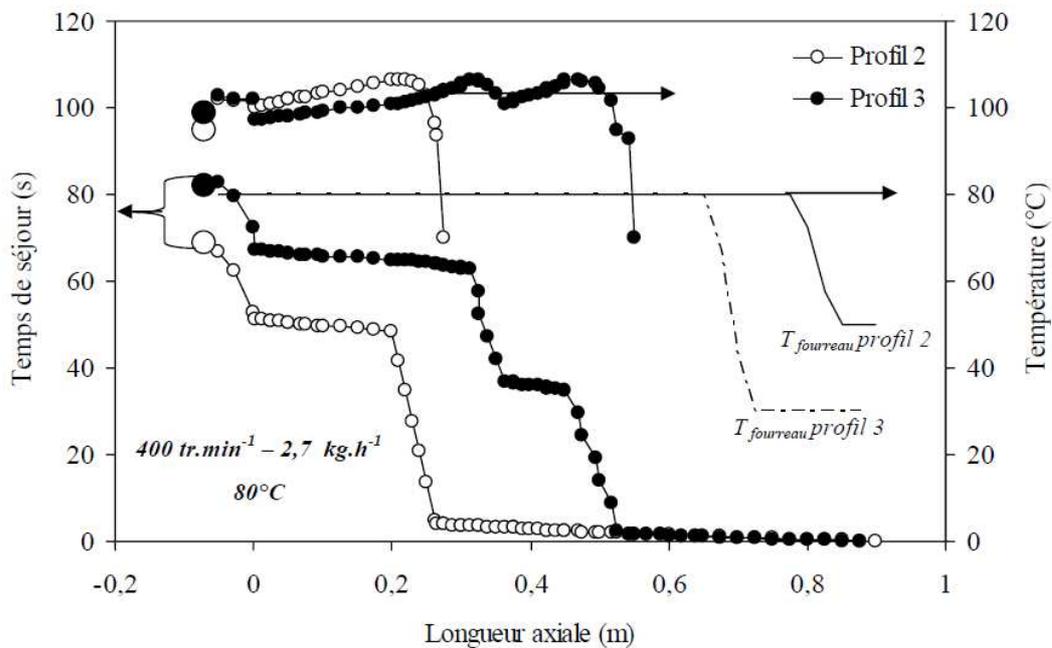


Figure 108. Evolution du temps de séjour et de la température matière le long des vis pour les profils 2 et 3 : résultat de simulation obtenus en utilisant le logiciel Ludovic (Tara (2005))

Le profil 3 permet d'obtenir un DS final plus élevé (Figure 109) que le profil 2, du fait du temps de séjour plus important lié à la présence d'un élément restrictif supplémentaire. C'est aussi ce que prédit le modèle implémenté dans Ludovic (Figure 110). On pourra noter, cependant, que les données expérimentales recueillies par Tara (2005) révèlent un écart de DS mesuré plus important que les écarts de DS prédits par le logiciel Ludovic ou par notre modèle.

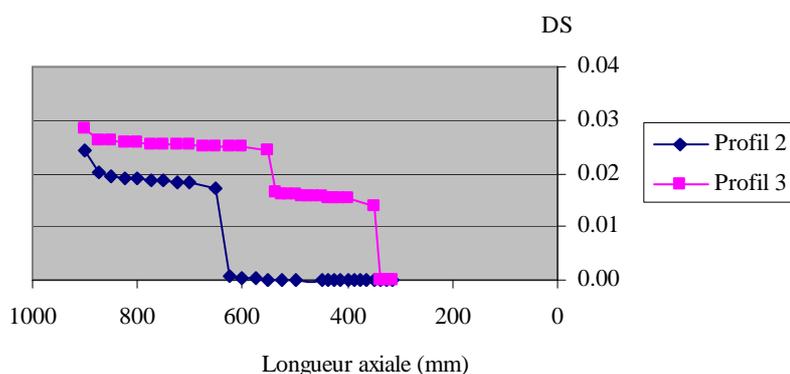


Figure 109. Evolution du DS le long des vis pour les profils 2 et 3 : simulations modèle RCPC

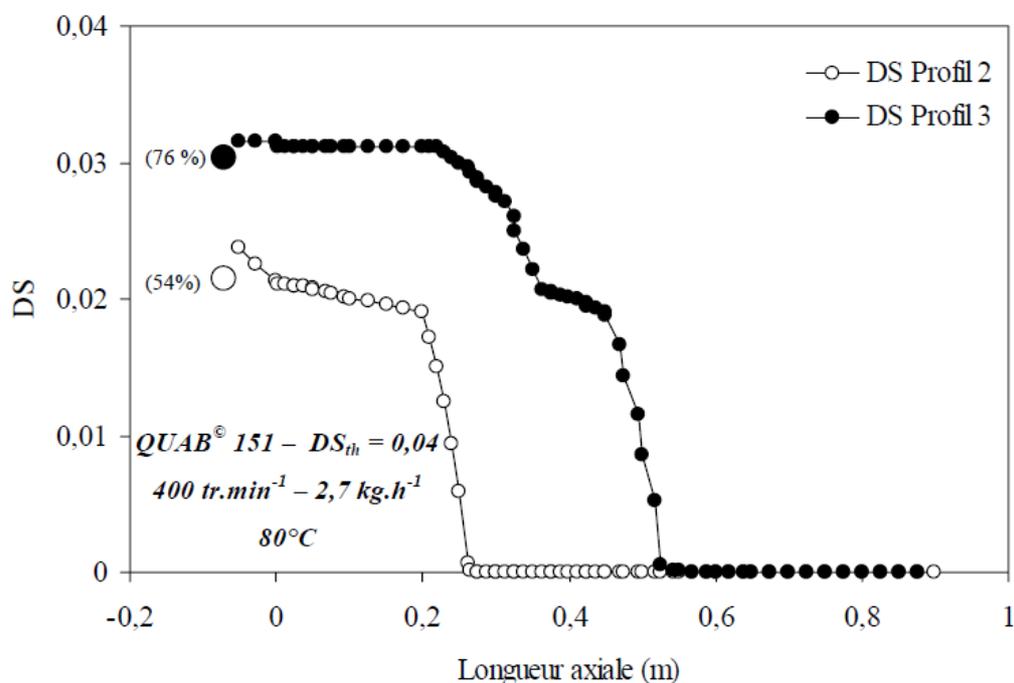


Figure 110. Evolution du DS le long des vis pour les profils 2 et 3 : résultat de simulation obtenus en utilisant le logiciel Ludovic (Tara (2005))

Les résultats de simulation du temps de séjour cumulé, de la température matière le long des vis et du taux de conversion final obtenus avec notre modèle sont donc en assez bon accord avec les résultats de simulation et les données expérimentales décrites par Tara (2005) pour les profils de vis 2 et 3. Or, bien que les profils de vis 2 et 3 soient différents, nous avons utilisé le même nombre de RCPA pour représenter l'écoulement. La discrétisation de chacun des deux profils a été effectuée automatiquement en fonction du nombre et de la position des éléments restrictifs, comme expliqué en II.2.6.1. Nous montrons donc ici la capacité du modèle à prédire l'effet d'une modification du profil de vis sur l'efficacité de la réaction.

III.2.6. Changement de taille d'extrudeuse

Tara (2005) a également testé la validité du modèle de cationisation lors d'un changement de taille d'équipement. Les résultats de simulation obtenus par Tara (2005) se sont avérées très proches des mesures expérimentales réalisées sur une extrudeuse BC45 pour différents débits et vitesses de rotation (Figure 111). En ne modifiant que les valeurs relatives aux dimensions de la machine et à la géométrie des vis, notre modèle reproduit assez bien les résultats obtenus par Tara (2005) à la fois expérimentalement et numériquement (Figure 111). Cependant, les valeurs de DS prédites par notre modèle paraissent légèrement plus éloignées des valeurs expérimentales que les valeurs prédites par le modèle implémenté dans Ludovic.

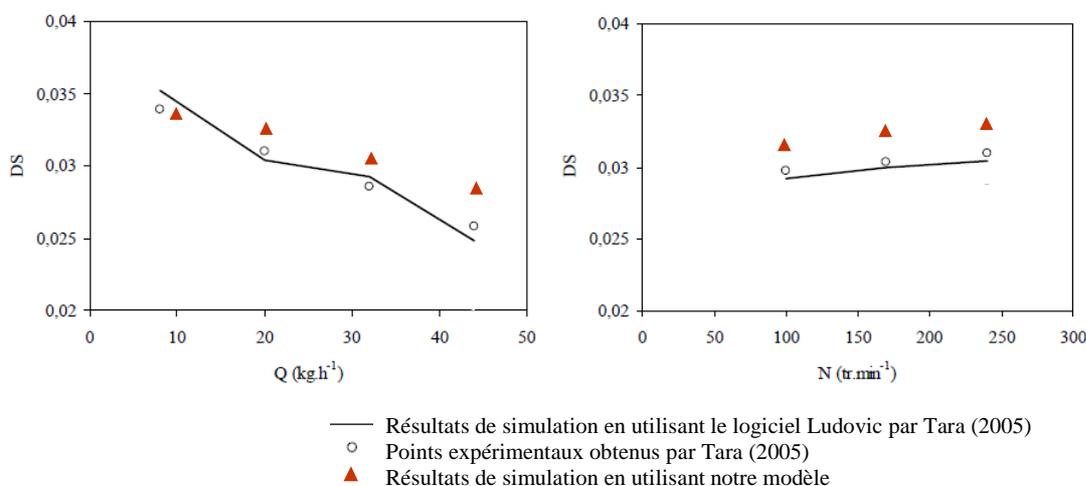


Figure 111. Comparaison des DS calculés et mesurés pour une extrudeuse BC45 (Gauche : effet du débit à 240 tr.min⁻¹ ; Droite : effet de la vitesse de rotation à 20 kg/h)

Plusieurs raisons peuvent être avancées pour expliquer ces écarts. Tout d'abord, étant donné que nous n'utilisons pas la même approche de modélisation de l'écoulement que dans le logiciel Ludovic, nous avons dû adapter le modèle cinétique de cationisation à notre modèle d'écoulement. Au lieu de ne considérer qu'une seule réaction - la cationisation - nous en avons considéré deux : la cationisation et la dégradation du réactif QUAB[®]. Dans notre modèle, la valeur de la constante de vitesse de la réaction de cationisation de l'amidon est calculée à partir de la loi d'Arrhenius utilisée par Tara (2005) et multipliée en fonction d'un facteur d'efficacité en fonction de la température, qui ne correspond pas exactement au facteur d'efficacité χ utilisé par Tara (2005), défini en II.2.4.1. Les écarts dans les valeurs simulées des DS peuvent donc être liés à ces différences de modélisation et pourraient dans ce cas être réduits grâce à un réajustement des paramètres cinétiques dans notre modèle.

Toutefois, étant donné que nous ne connaissons pas la précision des mesures de DS obtenues par Tara (2005), nous n'avons pas poussé plus loin les investigations. Malgré les écarts entre les valeurs simulées à l'aide de Ludovic et les valeurs prédites par notre modèle, les tendances des effets du débit et de la vitesse de rotation sur le taux de conversion de l'amidon sont bien décrites par notre modèle. Ceci ouvre des perspectives d'utilisation de notre approche de modélisation lors d'un changement de taille d'équipement.

Par ailleurs, nous avons utilisé le même nombre de RCPA (égal à 30) aussi bien pour les essais sur la BC21 que pour les essais sur la BC45, alors que ces deux machines n'ont pas le même rapport L/D. Dans une perspective d'utilisation du modèle lors d'un changement d'échelle, il pourrait être intéressant d'analyser la possibilité d'établir des règles permettant d'adapter le nombre de RCPA à utiliser à la géométrie du système.

III.2.7. Conclusion

En intégrant la cinétique de la réaction de cationisation d'amidon et la loi de comportement rhéologique associée dans notre modèle, nous avons vérifié la capacité de celui-ci à prédire le taux d'avancement de la réaction en fonction des conditions opératoires, du profil de vis et lors d'un changement de taille d'équipement. Les prédictions de notre modèle sont relativement proches des données expérimentales obtenues par Tara (2005) et des simulations fournies par le logiciel Ludovic, dont le modèle d'écoulement est fondé sur une approche de type mécanique des fluides monodimensionnelle. Notre modèle peut donc être utilisé au

même titre qu'un outil tel que Ludovic pour optimiser les conditions opératoires ou le profil de vis.

La discrétisation d'un profil de vis donné en RCPA ne représente pas un obstacle au caractère prédictif du modèle. Dans les travaux relatifs à la simulation de la cationisation de l'amidon en utilisant le logiciel Ludovic, seul le temps de séjour moyen cumulé et la température sont pris en compte pour calculer l'avancement de la réaction. L'effet de la variance de la DTS n'est pas étudié. Or le nombre de RCPA à utiliser dans notre modèle, s'il a un effet important sur la variance de la DTS, n'a en revanche pas d'effet majeur sur le temps de séjour moyen. Par conséquent, les résultats de simulation du taux d'avancement de la réaction de cationisation de l'amidon ne sont théoriquement pas affectés si le nombre de RCPA du modèle est modifié.

Dans certaines applications, il peut être nécessaire de s'intéresser non seulement au temps de séjour moyen, mais également à la variance de la DTS, qui peut avoir un impact sur les transformations physico-chimiques du matériau. En outre, lorsque l'on n'a pas une seule réaction mais plusieurs réactions couplées, lorsque le comportement rhéologique du matériau est peu connu et évolue avec les réactions, lorsque les transformations physico-chimiques du matériau ne se décrivent pas à l'aide d'un indicateur unique du taux d'avancement, mais que plusieurs critères sont à considérer (distribution des masses molaires, composition chimique...) ou encore lorsque le milieu ne peut pas être assimilé à une seule phase fluide homogène, les calculs peuvent devenir relativement complexes dans des approches fondées exclusivement sur les lois de la mécanique des fluides. Le fait de recourir à des modèles plus phénoménologiques faisant appel à des concepts du génie des procédés peut alors permettre de simplifier considérablement les calculs. S'appuyant en partie sur des données expérimentales bien ciblées, ces approches offrent en outre la possibilité d'atteindre un bon compromis entre la capacité de prédiction du modèle et le nombre d'essais expérimentaux (laboratoire ou pilote) nécessaires pour ajuster les paramètres du modèle, en fonction du problème industriel considéré et des moyens disponibles. Tous ces points seront développés dans le paragraphe suivant à travers l'exemple de la modélisation de l'oxydation de biopolymères par extrusion réactive.

III.3. Validation du modèle d'extrusion réactive : cas de la réaction d'oxydation de biopolymères

III.3.1. Introduction

Contrairement à la réaction de cationisation de l'amidon utilisée comme exemple dans le paragraphe précédent, la réaction d'oxydation mise en œuvre au CVG n'a pas donné lieu à des études expérimentales poussées du comportement rhéologique du matériau, ni à des études cinétiques préalables au laboratoire. Il y a deux raisons principales à cela :

- l'étude menée au CVG a un caractère exploratoire, et l'un des objectifs du projet est d'étudier les potentialités de matériaux peu étudiés jusqu'alors (tels que la farine de konjac) et donc probablement très éloignés du modèle « amidon » qui a été étudié en détail par de très nombreux auteurs ; les moyens et le temps nécessaires pour obtenir une caractérisation aussi poussée que ce que l'on a dans le domaine de l'amidon seraient considérables ;
- la validité de la démarche qui consiste à établir des cinétiques réactionnelles en laboratoire en conditions isothermes et à pression constante, puis à utiliser ces mêmes lois pour un calcul en conditions d'extrusion ne semble pas évidente ; en conditions d'extrusion, le milieu réactionnel est confiné, en contact avec une surface métallique (les possibilités d'un rôle de catalyseur joué par la surface métallique du fourreau ne sont pas à exclure), et il subit simultanément un malaxage, des montées en pression brutales et des variations importantes de température. Il semble difficile et coûteux de réunir toutes ces conditions en laboratoire pour la réalisation d'études cinétiques.

Or, le modèle cinétique que nous proposons pour les réactions d'oxydation de biopolymères par extrusion réactive nécessite l'ajustement de quelques paramètres rhéocinétiques. C'est pourquoi nous avons cherché à mettre au point une méthode d'ajustement de ces paramètres en utilisant uniquement des données acquises de façon courante lors d'essais sur un pilote d'extrusion en milieu industriel.

III.3.2. Ajustement du nombre de RCPA

La simulation des essais d'oxydation par extrusion réactive nécessite au préalable de déterminer le nombre adéquat de RCPA à utiliser dans le modèle d'écoulement. Le nombre de RCPA influe essentiellement sur la variance de la DTS et sur le taux de mélange. Il permet de rendre compte de la plus ou moins grande consistance du matériau traité. Il se peut donc que nous ayons à modifier le nombre de RCPA en fonction du matériau traité (amidon pré-gélatinisé ou farine de konjac).

Le nombre de RCPA est également lié au profil de vis, puisque la discrétisation du profil se fait en obéissant à un certain nombre de règles à partir de la description des éléments constitutifs du profil de vis, comme expliqué en II.2.6.1. Par conséquent, il n'y a aucune raison a priori pour que l'on utilise le même nombre de RCPA lorsque l'on passe de la BC21 à l'EV32, ces deux extrudeuses n'ayant ni les mêmes dimensions ni la même configuration de vis.

Par ailleurs, lors de l'étude expérimentale de l'effet des paramètres opératoires sur la DTS (§ III.1.2) nous avons montré qu'avec un même nombre de RCPA, le modèle d'écoulement permettait de rendre compte de l'effet du débit d'alimentation et de la vitesse de rotation sur la DTS. Nous avons également observé que la présence de l'agent oxydant - et donc l'occurrence de la réaction d'oxydation - n'avait un effet significatif sur la DTS que pour les plus faibles débits et vitesses de rotation des vis, c'est-à-dire lorsque le temps de séjour était le plus long.

C'est à la lumière de ces résultats et réflexions que nous avons pu procéder à l'ajustement du nombre de RCPA pour l'ensemble des essais d'oxydation (B1 à B27). Dans cette série d'essais, les paramètres variables sont les suivants :

- le débit d'alimentation ;
- la vitesse de rotation des vis ;
- le matériau traité (amidon pré-gélatinisé ou farine de konjac) ;
- la position d'injection de l'oxydant ;
- la teneur initiale en oxydant ;
- l'extrudeuse (BC21 ou EV32).

Les variations du débit et de la vitesse de rotation ne nécessitent pas de modifier le nombre de RCPA dans les simulations. En effet, nous avons montré en III.1.2 que le modèle

d'écoulement que nous proposons permet, avec un même nombre de RCPA, de prédire l'effet du débit et de l'alimentation sur la DTS.

En revanche, le nombre de RCPA doit être ajusté pour chaque matériau et pour chaque extrudeuse utilisée. De plus, l'effet de la teneur initiale en oxydant sur la DTS doit être apprécié pour savoir si la présence de l'oxydant nécessite un réajustement du nombre RCPA. Quant à la position d'injection de l'oxydant, bien qu'elle puisse avoir une influence sur le taux de remplissage global et l'avancement de la réaction, on peut supposer que son effet sur la DTS est ici minime, et que sa modification ne nécessite pas de réajustement du nombre de RCPA.

Tous les essais réalisés avec de l'amidon pré-gélatinisé ont été menés sur la BC21 en présence d'oxydant. Or, la détermination du nombre de RCPA pour ce matériau et dans ces conditions a déjà été réalisée lors de l'étude expérimentale de l'effet des paramètres opératoires sur la DTS (§ III.1.2). Nous avons alors proposé d'utiliser un modèle à 20 RCPA. Nous conservons donc ce choix pour les essais B1 à B6.

Pour les essais B7 à B27, le matériau traité est la farine de konjac et les deux types d'extrudeuses (BC21 et EV32) sont utilisés. Dans le cas où le matériau traité est la farine de konjac, il nous faut donc déterminer le nombre de RCPA pour chacun des deux équipements. Pour cela, nous nous appuyons sur les mesures des temps t_{\min}^{18} et t_{\max}^{19} qui, comme nous l'avons montré en III.1.2.3, sont de bons indicateurs des caractéristiques de la DTS. Le Tableau 37 présente les mesures expérimentales de t_{\min} et t_{\max} mesurées lors des essais B7 à B27 ainsi que les temps de séjour médians et la durée de perception du traceur correspondants.

¹⁸ Instant correspondant au début de la perception du traceur coloré en sortie de filière

¹⁹ Instant correspondant à la fin de la perception du traceur coloré en sortie de filière

Tableau 37. Mesure expérimentale des temps de séjour minimum et maximum de perception du traceur coloré en sortie (extrusion de farine de konjac en présence de peroxyde d'hydrogène)

N° essai	Extrudeuse	% oxydant	Débit (kg/h)	t_{\min} (s)	t_{\max} (s)	$t_{\max} - t_{\min}$ (s)	$(t_{\min} + t_{\max})/2$
B7	BC21	0	10	50	120	70	85
B8	BC21	0	20	30	55	25	43
B9	BC21	3	10	50	90	40	70
B10	BC21	3	20	32	52	20	42
B11	BC21	5	10	50	95	45	73
B12	BC21	5	20	32	53	21	43
B13	BC21	7	10	52	90	38	71
B14	BC21	7	20	32	56	24	44
B15	EV32	0	22	60	100	40	80
B16	EV32	0	22	56	95	39	76
B17	EV32	0	22	50	90	40	70
B18	EV32	1	22	56	94	38	75
B19	EV32	1	18	58	100	42	79
B20	EV32	5	18	60	105	45	83
B21	EV32	5	18	68	115	47	92
B22	EV32	5	18	53	100	47	77
B23	EV32	1	22	56	100	44	78
B24	EV32	1	18	60	110	50	85
B25	EV32	5	18	63	103	40	83
B26	EV32	5	18	68	120	52	94
B27	EV32	5	18	54	100	46	77

Comme nous l'avons supposé précédemment, les valeurs de t_{\min} et t_{\max} ne sont pas affectées par la position d'injection de l'oxydant (Figure 112). Le même nombre de RCPA peut donc être utilisé pour les deux positions d'injection testées dans cette série d'essais.

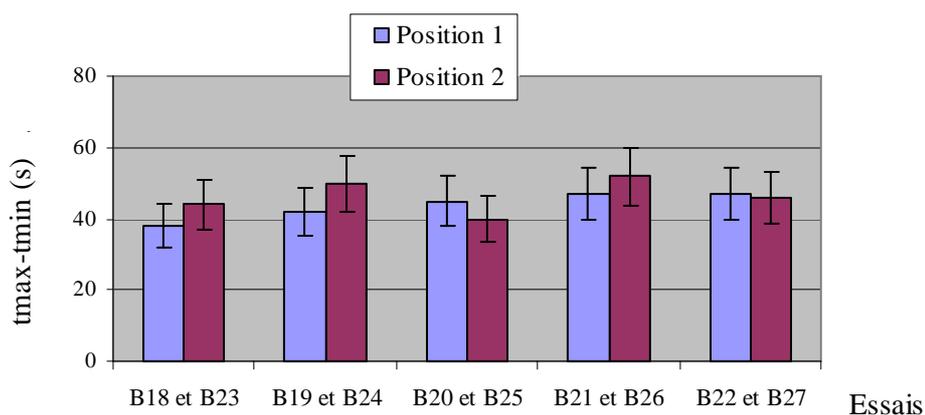


Figure 112. Effet de la position d'injection de l'oxydant sur la durée de perception du traceur coloré en sortie de filière

Examinons à présent l'effet de la présence de l'oxydant sur la DTS pour les essais B7 à B14 (BC21) et B15 à B27 (EV32). La Figure 113 présente les durées de perception du traceur en sortie de filière, mesurées lors des essais B7 à B14. On note que pour l'essai B7 (250 tr/min et 10 kg/h sans oxydant), la largeur de distribution est plus importante que pour les autres essais à 10 kg/h, ce qui est contradictoire avec les résultats obtenus lors des mesures de DTS par analyse colorimétrique en présence d'oxydant et sans oxydant. Nous avons alors observé qu'à 250 tr/min et 10 kg/h, la variance de la DTS était plus importante en présence d'oxydant qu'en l'absence d'oxydant. Cependant, le matériau utilisé était de l'amidon pré-gélatinisé. Cette apparente contradiction pourrait venir d'une quantité plus importante de traceur introduite lors de l'essai B7.

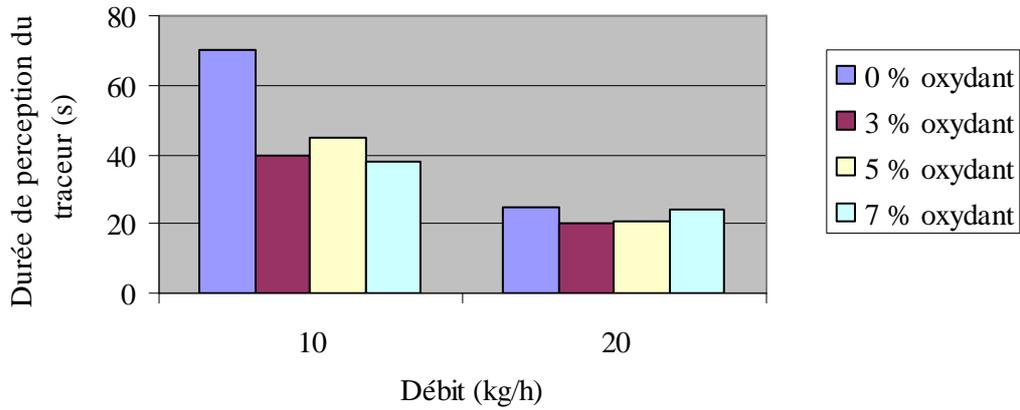


Figure 113. Durées de perception du traceur coloré en sortie mesurées lors des essais B7 à B14 sur la BC21

Pour les essais réalisés sur l'EV32, on ne constate pas d'effet de la teneur en oxydant sur les caractéristiques de la DTS (Figure 114, Figure 115).

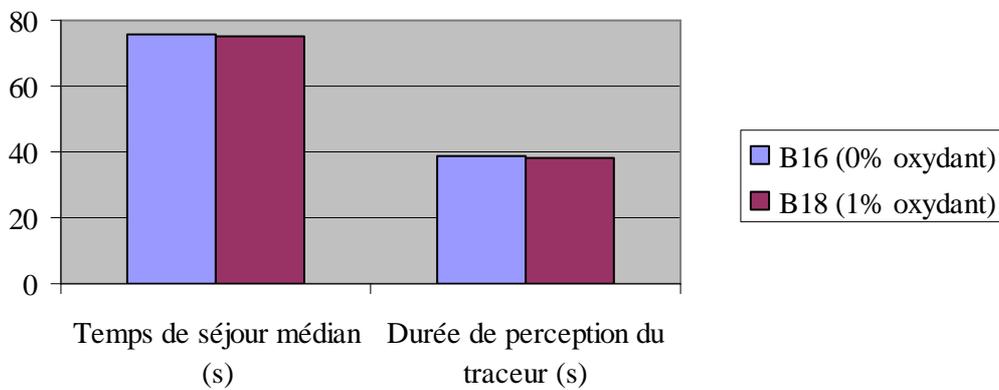


Figure 114. Effet de la présence de l'oxydant sur les caractéristiques de la DTS (essais B16 et B18)

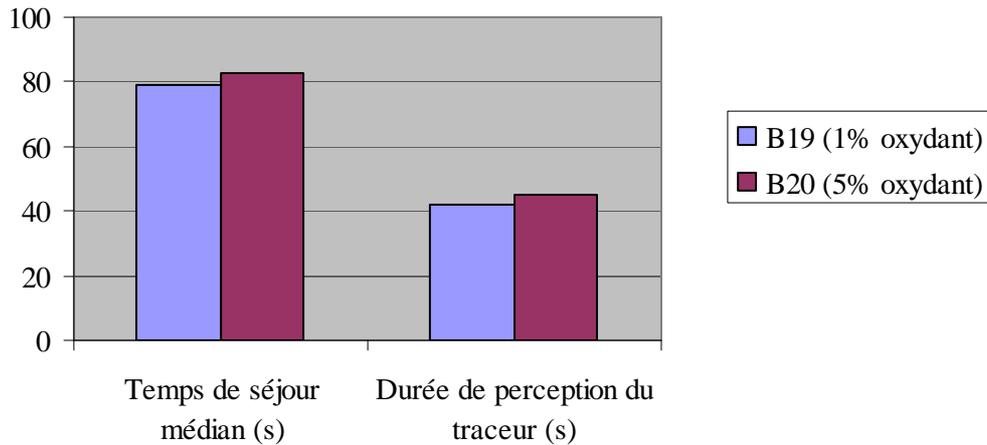


Figure 115. Effet de la teneur en oxydant sur les caractéristiques de la DTS (essais B19 et B20)

Ainsi, mis à part l'essai B7 pour lequel on constate une durée de perception du traceur plus importante, la quantité d'agent oxydant semble avoir peu d'effet sur la DTS dans la plage de conditions opératoires utilisée pour les essais B7 à B27. Nous pouvons donc considérer que la DTS est peu altérée par l'occurrence des réactions d'oxydation et utiliser le même nombre de RCPA quelle que soit la quantité initiale d'agent oxydant introduite.

Il reste à déterminer le nombre nécessaire de RCPA pour chacune des deux extrudeuses utilisées lorsque le matériau traité est la farine de konjac. En effet, si l'on peut utiliser le même nombre de RCPA pour des essais sur une même extrudeuse lorsque les teneurs initiales en oxydant sont différentes, en revanche, il n'y a aucune raison a priori pour que l'on utilise le même nombre de RCPA lorsque l'on passe de la BC21 à l'EV32, ces deux extrudeuses n'ayant pas les mêmes dimensions.

Pour ajuster le nombre de RCPA, nous avons procédé de la même manière que lors de l'étude de l'effet des paramètres opératoires sur la DTS (§ III.1.2.5). Le nombre de RCPA retenu pour les simulations est celui qui permet de minimiser la somme des écarts entre les valeurs expérimentales et simulées de $(t_{\max} - t_{\min})$. Pour chacune des deux extrudeuses, le nombre de RCPA à utiliser a donc été déterminé en réalisant une série de simulations avec un nombre croissant de RCPA. La valeur minimale du nombre de RCPA pour ces simulations dépend du nombre d'éléments de vis du profil. Le profil de vis de la BC21 comporte 21 éléments, alors

que celui de l'EV32 en contient 29. C'est pourquoi le nombre minimal de RCPA pris pour les simulations est plus élevé pour l'EV32 que pour la BC21. Les écarts relatifs entre les valeurs mesurées et simulées de $(t_{\max}-t_{\min})$ en fonction du nombre de RCPA sont présentés sur la Figure 116.

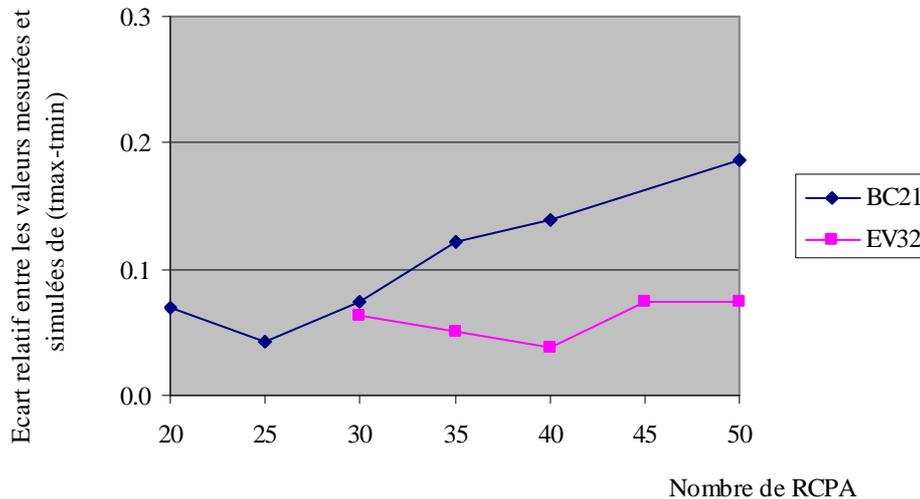


Figure 116. Ecart relatif entre les valeurs mesurées et simulées de $(t_{\max}-t_{\min})$ en fonction du nombre de RCPA pris pour les simulations

Au vu des résultats de simulation, nous proposons d'utiliser un modèle à 25 RCPA pour la BC21 et un modèle à 40 RCPA pour l'EV32. Ainsi, la représentation de l'écoulement nécessite un nombre de RCPA plus important pour l'EV32 que pour la BC21. Ceci coïncide avec le plus grand rapport L/D de l'EV32 ($L/D=48$ pour l'EV32 contre 36 pour la BC21).

Remarque : le nombre de RCPA retenu pour les essais d'oxydation de farine de konjac sur la BC21 ($n=25$) est légèrement supérieur au nombre de RCPA ajusté pour les essais d'amidon pré-gélatinisé sur la BC21 ($n=20$), traduisant un matériau globalement plus visqueux et un écoulement légèrement moins dispersif.

III.3.3. Simulations à viscosité constante et sans réaction

Afin de comparer les deux extrudeuses utilisées (BC21 et EV32), nous avons réalisé des simulations sans réaction pour les différentes combinaisons de conditions opératoires (débit et vitesse de rotation des vis) utilisées dans les essais d'oxydation. Ces conditions opératoires sont listées dans le Tableau 38. Dans ces simulations, la viscosité du matériau traité est supposée constamment égale à $1000 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ ²⁰ et les constantes de vitesse des réactions d'oxydation sont prises égales à zéro. Le nombre de RCPA pris pour les simulations est égal à 25 pour la BC21 et à 40 pour l'EV32.

Tableau 38. Conditions opératoires utilisées pour les simulations à viscosité constante sans réaction

N°	Extrudeuse	Débit (kg/h)	Vitesse de rotation (tr/min)
A	BC21	10	250
B	BC21	20	250
C	EV32	22	200
D	EV32	22	250
E	EV32	22	300
F	EV32	18	200
G	EV32	18	250
H	EV32	18	300

Les principaux paramètres de sortie calculés par le modèle sont donnés dans le Tableau 39. Comparativement aux essais sur la BC21, les essais réalisés dans l'EV32 se caractérisent par :

- un remplissage des vis et une mise en pression nettement plus précoces : la partie précédant le premier élément restrictif du profil est beaucoup plus réduite (Figure 118, Figure 119, Figure 120, Figure 121) ;
- des temps de séjour moyens plus importants (Tableau 39) ;
- un mélange plus intense (taux de retour de matière verts l'amont plus important) et une DTS plus dispersée (Figure 117) ;

²⁰ La valeur $1000 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ est un ordre de grandeur souvent cité dans la littérature pour les polymères fondus en cours d'extrusion (Carneiro et al. (1999))

- des énergies mécaniques spécifiques pouvant atteindre des valeurs nettement plus élevées (Tableau 39).

Tableau 39. Comparaison des paramètres opératoires simulés pour la BC21 et pour l'EV32

	BC21		EV32					
	A	B	C	D	E	F	G	H
EMS (Wh/kg)	185	128	158	227	305	179	257	346
Temps de séjour moyen (s)	73	54	83	77	73	95	88	83
Temps de séjour dans la zone d'alimentation (s)	19	19	1	1	1	1	1	1
Variance de la DTS (s ²)	188	54	545	532	519	796	774	750
Taux de remplissage	0.57	0.78	0.50	0.46	0.43	0.46	0.43	0.40
Pression maximale (bar)	46	87	124	142	151	115	124	126
Température maximale (°C)	154	151	119	137	158	119	137	159
Vitesse de cisaillement moyenne (s ⁻¹)	134	134	94	117	141	94	117	141
Taux de recyclage	0.58	0.31	0.72	0.86	0.99	0.84	1.00	1.16

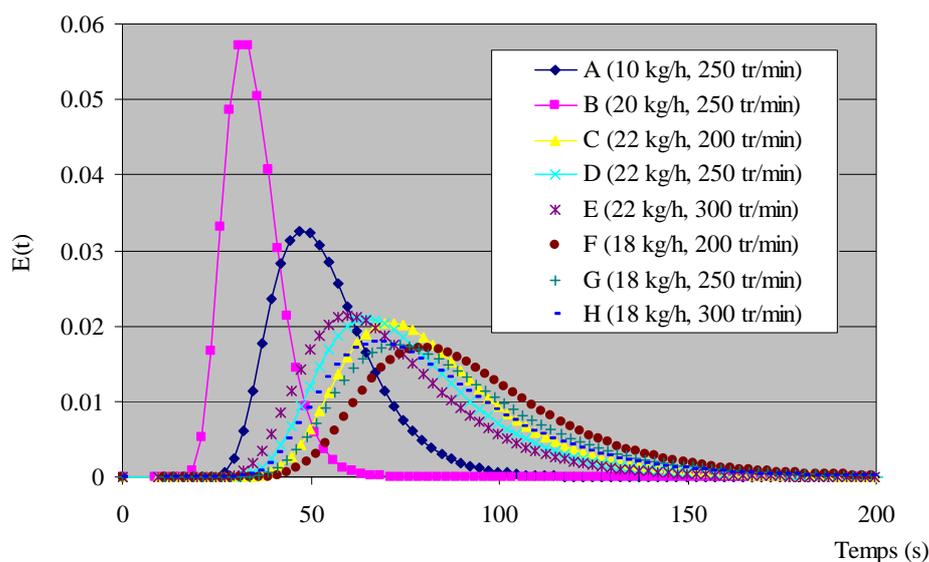


Figure 117. Résultats de simulation à viscosité constante : courbes de DTS

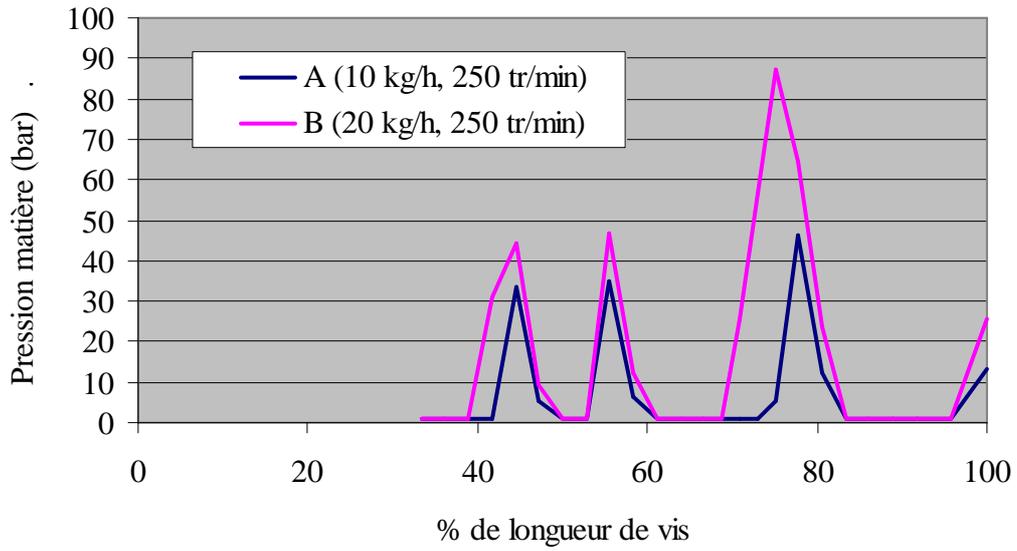


Figure 118. Résultats de simulation à viscosité constante : pression matière le long des vis (BC21)

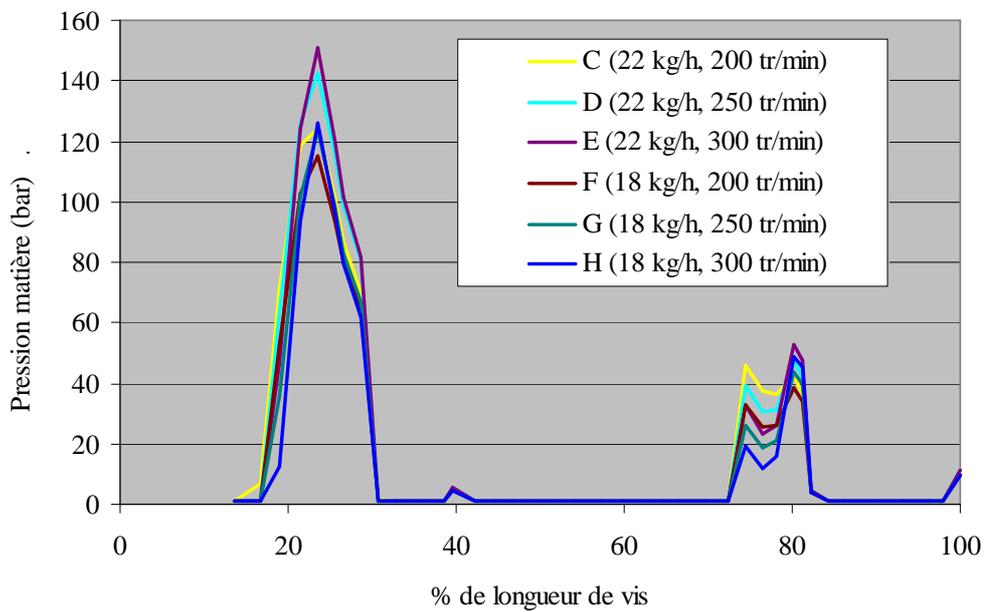


Figure 119. Résultats de simulation à viscosité constante : pression matière le long des vis (EV32)

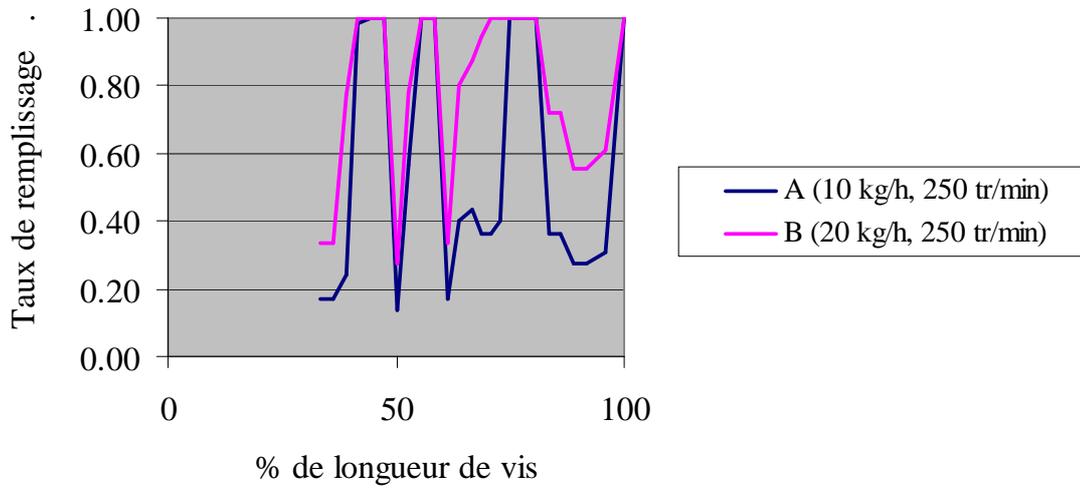


Figure 120. Résultats de simulation à viscosité constante : taux de remplissage le long des vis (BC21)

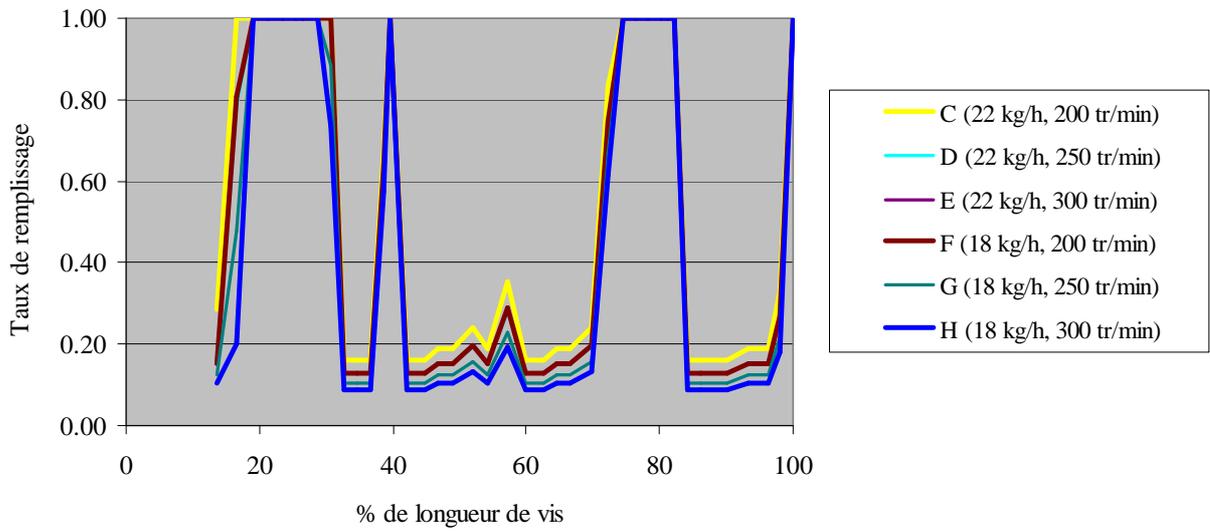


Figure 121. Résultats de simulation à viscosité constante : taux de remplissage le long des vis (EV32)

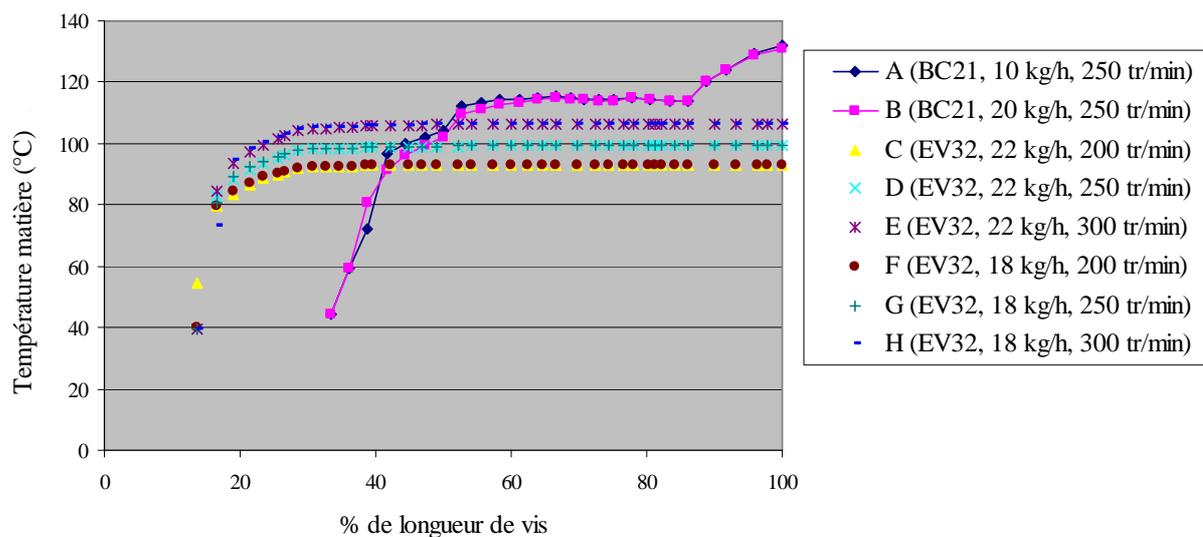


Figure 122. Résultats de simulation à viscosité constante : température matière le long des vis

Si l'on se réfère au temps de séjour moyen et à l'intensité du mélange, on peut s'attendre à ce que les essais réalisés sur l'EV32 permettent d'obtenir des taux de conversion plus élevés en termes de modification chimique du biopolymère.

Cependant, les températures matières calculées dans l'EV32 sont inférieures à celles calculées pour la BC21. Ceci résulte d'une part de la plus faible température de régulation du fourreau (80°C pour l'EV32, entre 100°C et 120°C pour la BC21) et d'autre part des vitesses de cisaillement plus faibles dans l'EV32 que dans la BC21 lorsque la vitesse de rotation des vis est inférieure ou égale à 250 tr/min (essais C, D, F, G). Le moindre échauffement du matériau dans l'EV32 est susceptible d'avoir un effet négatif sur le taux de conversion. Cependant, l'échauffement du matériau dans l'EV32 est plus précoce, ce qui peut contrer cet effet.

Il est donc difficile d'anticiper l'effet du changement d'équipement sur le taux de conversion en termes de formation de groupements fonctionnels carbonyles et carboxyles. Pour ce qui est de la dégradation mécanique du polymère, étant donné que les vitesses de cisaillement dans l'EV32 sont légèrement plus faibles que dans la BC21 lorsque la vitesse de rotation des vis est inférieure ou égale à 250 tr/min, on peut s'attendre dans ce cas à une dégradation mécanique moins poussée du polymère dans l'EV32.

Nous allons à présent analyser les données expérimentales recueillies lors des essais d'oxydation. Nous pourrions ainsi vérifier si les tendances prédites par les simulations à viscosité constante sont confirmées par l'expérience.

III.3.4. Analyse des résultats expérimentaux d'oxydation

Le Tableau 42 regroupe l'ensemble des données expérimentales recueillies au CVG lors des essais d'oxydation. La transformation physico-chimique des biopolymères revêt deux aspects :

- la dégradation macromoléculaire par dépolymérisation, induisant une chute de la viscosité en solution des produits d'extrusion ;
- l'introduction de groupements fonctionnels carbonyles et carboxyles.

III.3.4.1. Analyse de la dégradation macromoléculaire

Les mesures de viscosité des produits d'oxydation broyés et remis en solution (Tableau 40) permettent d'estimer l'intensité de la dépolymérisation. On constate une diminution importante des viscosités en solution suite au procédé d'oxydation par extrusion réactive. Les essais B7, B8, B15 et B16 réalisés en l'absence d'agent oxydant, révèlent que le simple traitement thermomécanique contribue à cette réduction importante de la viscosité du polymère. Cette chute de la viscosité traduit une réduction de la masse moléculaire moyenne liée à la dégradation thermomécanique des macromolécules (dépolymérisation). La présence de l'agent oxydant renforce encore la dépolymérisation, et ce d'autant plus que la concentration initiale en oxydant est élevée.

Toutes choses égales par ailleurs, la dépolymérisation est d'autant plus intense que le débit est faible, et donc le temps de séjour important. L'augmentation de la vitesse de rotation semble également accentuer la dépolymérisation.

Tableau 40. Estimation des masses molaires moyennes d'après les mesures de viscosité en solution (Amidon pré-gélatinisé : $K_{MHSS}=1.3 \times 10^{-2}$, $a_{MHSS}=0.68$; Konjac: $K_{MHSS}=5.96 \times 10^{-2}$, $a_{MHSS}=0.7317$)

Essai	Extrudeuse	Matériau	Débit (kg/h)	Vitesse de rotation (tr/min)	% MS	% Oxydant	Viscosité (cP)	Viscosité intrinsèque (ml.g ⁻¹)	M_w estimée (g.mol ⁻¹)
Amidon pré-gélatinisé (PG) non transformé							340	152	9.6×10^5
B1	BC21	PG	10	250	65	3	8	43	1.5×10^5
B2	BC21	PG	20	250	65	3	7	40	1.4×10^5
B3	BC21	PG	10	250	65	5	6.5	38	1.3×10^5
B4	BC21	PG	20	250	65	5	<5	<33	< 1.0×10^5
B5	BC21	PG	10	250	65	7	<5	<33	< 1.0×10^5
B6	BC21	PG	20	250	65	7	<5	<33	< 1.0×10^5
Konjac (K) non transformé							5579	1621	1.2×10^6
B7	BC21	K	10	250	40	0	68	472	2.1×10^5
B8	BC21	K	20	250	40	0	123	565	2.7×10^5
B9	BC21	K	10	250	40	3	9	225	7.7×10^4
B10	BC21	K	20	250	40	3	11	245	8.7×10^4
B11	BC21	K	10	250	40	5	<5	<164	< 5.0×10^4
B12	BC21	K	20	250	40	5	7	181	5.8×10^4
B13	BC21	K	10	250	40	7	<5	<164	< 5.0×10^4
B14	BC21	K	20	250	40	7	<5	<164	< 5.0×10^4
B15	EV32	K	22	200	50	0	223	673	3.5×10^5
B16	EV32	K	22	250	50	0	126	569	2.8×10^5
B17	EV32	K	22	300	50	0	-	-	-
B18	EV32	K	22	250	50	1	53	435	1.9×10^5
B19	EV32	K	18	250	50	1	35	379	1.6×10^5
B20	EV32	K	18	250	50	5	7	181	5.8×10^4
B21	EV32	K	18	200	50	5	26	341	1.4×10^5
B22	EV32	K	18	300	50	5	10	235	8.2×10^4
B23	EV32	K	22	250	50	1	57	445	2.0×10^5
B24	EV32	K	18	250	50	1	73	481	2.2×10^5
B25	EV32	K	18	250	50	5	19	298	1.1×10^5
B26	EV32	K	18	200	50	5	6	181	5.8×10^4
B27	EV32	K	18	300	50	5	6	181	5.8×10^4

III.3.4.2. Analyse des mesures d'EMS

Le Tableau 41 présente les valeurs d'EMS mesurées lors des essais B1 à B27. L'EMS étant définie comme le rapport de la puissance consommée sur le débit d'alimentation, on peut s'attendre à ce que l'EMS diminue lorsque le débit augmente. C'est bien ce que l'on observe sur les essais B1 à B14 pour lesquels les valeurs de l'EMS diminuent de 20 % en moyenne lorsque le débit passe de 10 kg/h à 20 kg/h (Figure 123, Figure 124).

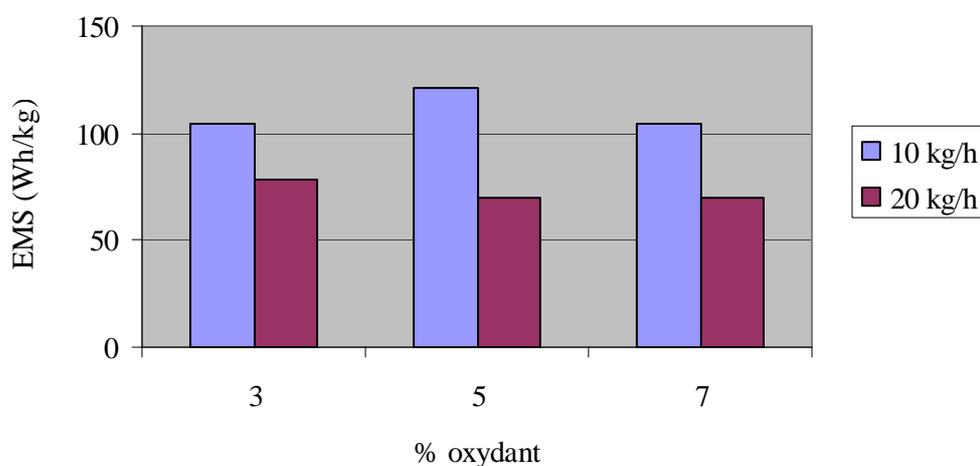


Figure 123. EMS mesurées lors des essais B1 à B6 (oxydation d'amidon pré-gélatinisé sur BC21)

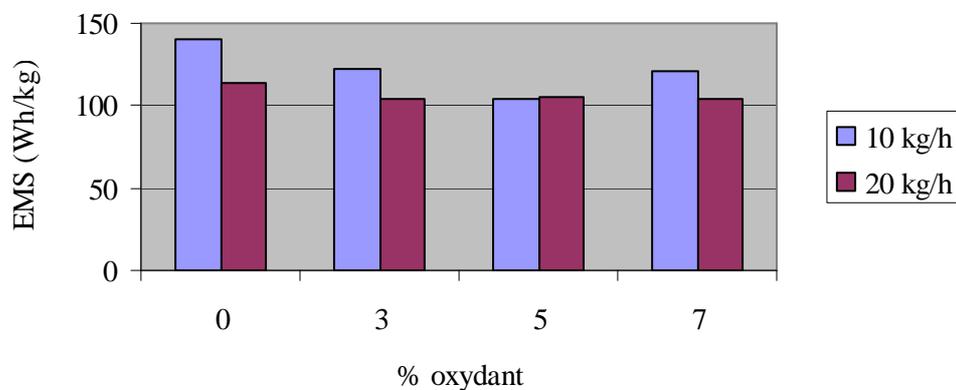


Figure 124. EMS mesurées lors des essais B7 à B14 (oxydation de farine de konjac sur BC21)

Tableau 41. Mesures de l'EMS pour les différents essais d'oxydation

Essai	Extrudeuse	Matériau	Débit (kg/h)	Vitesse de rotation (tr/min)	% MS	% Oxydant	EMS (Wh/kg)	Viscosité intrinsèque estimée (ml/g)
Amidon pré-gélatinisé (PG) non transformé								152
1	BC21	PG	10	250	65	3	104	45
2	BC21	PG	20	250	65	3	78	42
3	BC21	PG	10	250	65	5	121	41
4	BC21	PG	20	250	65	5	70	<36
5	BC21	PG	10	250	65	7	104	<36
6	BC21	PG	20	250	65	7	70	<36
Konjac (K) non transformé								1620
7	BC21	K	10	250	40	0	140	473
8	BC21	K	20	250	40	0	114	566
9	BC21	K	10	250	40	3	122	233
10	BC21	K	20	250	40	3	104	254
11	BC21	K	10	250	40	5	104	<181
12	BC21	K	20	250	40	5	105	210
13	BC21	K	10	250	40	7	121	<181
14	BC21	K	20	250	40	7	104	<181
15	EV32	K	22	200	50	0	296	673
16	EV32	K	22	250	50	0	344	570
17	EV32	K	22	300	50	0	380	-
18	EV32	K	22	250	50	1	335	437
19	EV32	K	18	250	50	1	369	382
20	EV32	K	18	250	50	5	356	210
21	EV32	K	18	200	50	5	298	346
22	EV32	K	18	300	50	5	386	244
23	EV32	K	22	250	50	1	350	447
24	EV32	K	18	250	50	1	389	483
25	EV32	K	18	250	50	5	370	310
26	EV32	K	18	200	50	5	322	197
27	EV32	K	18	300	50	5	408	197

Dans les procédés de cuisson-extrusion de l'amidon, une corrélation entre le niveau de transformation du biopolymère et l'EMS a pu être mise en évidence (Della Valle et al.

(1995) ; Willett et al. (1997)) : une diminution de la viscosité intrinsèque de l'extrudat lorsque l'EMS augmente a été observée (Figure 125).

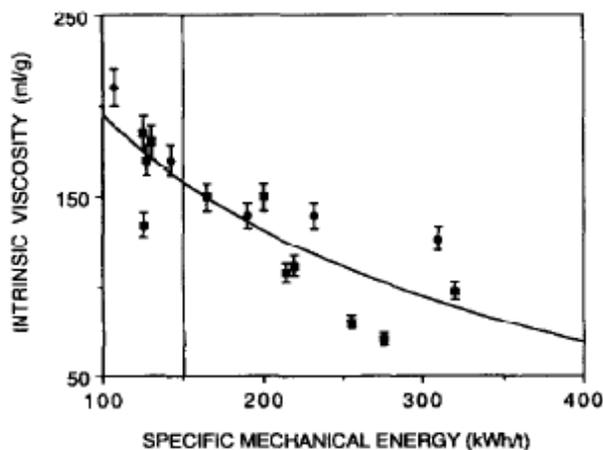


Figure 125. Viscosité intrinsèque d'amidons de pomme de terre extrudés en fonction de l'EMS (Della Valle et al. (1995))

Dans le cas du procédé d'oxydation par extrusion réactive étudié ici, cette corrélation entre l'EMS et la viscosité intrinsèque des produits ne peut être établie, comme en témoigne la Figure 126 ; cette figure ne présente que les essais pour lesquels la viscosité en solution des produits a pu être mesurée, ce qui explique pourquoi il n'y a que 20 points expérimentaux représentés au lieu de 27.

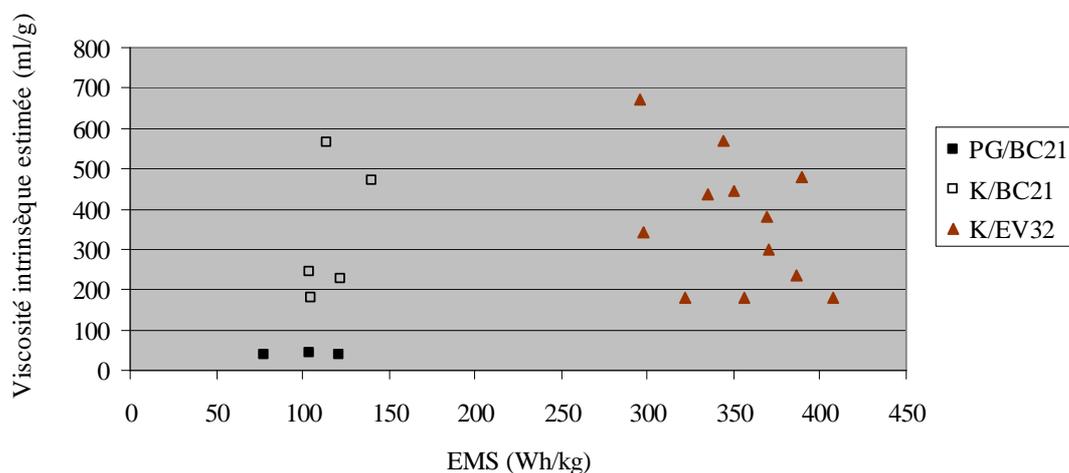


Figure 126. Viscosités intrinsèques estimées en fonction des valeurs d'EMS (valeurs expérimentales recueillies au CVG)

Dans le cas d'un procédé de cuisson-extrusion d'amidon, la valeur de l'EMS dépend principalement du débit d'alimentation de l'extrudeuse et de la vitesse de rotation des vis.

Bien qu'une augmentation du débit entraîne une diminution du temps de séjour se traduisant potentiellement par une dégradation moins poussée du polymère, cette possible différence dans l'état de dégradation des macromolécules n'est pas assez importante pour compenser la diminution de l'EMS liée à l'augmentation du débit. Dans ce cas, la diminution de l'EMS étant liée principalement à l'augmentation du débit, elle coïncide avec une diminution du temps de séjour dans la machine et donc une moindre dégradation du polymère.

En revanche, dans le cas où une oxydation chimique est couplée au processus de traitement thermomécanique, les changements des propriétés du matériau sont tels qu'ils peuvent agir sur l'EMS. C'est ainsi que l'EMS peut être influencée aussi bien par la concentration initiale en oxydant que par le débit d'alimentation ou la vitesse de rotation des vis (Figure 127). Lorsque le débit d'alimentation augmente, le temps de séjour est réduit, la transformation physico-chimique du polymère est plus limitée ; par conséquent le matériau traité est « globalement » plus visqueux et les contraintes de cisaillement sont plus importantes, ce qui tend à limiter la diminution de l'EMS liée à l'augmentation du débit. L'augmentation de la concentration initiale en oxydant conduit à une diminution de l'EMS accompagnée d'une augmentation du taux de conversion final. Suivant l'importance relative des effets du débit et de la concentration initiale en oxydant sur l'EMS, le niveau de transformation final du biopolymère peut donc diminuer ou augmenter lorsque l'EMS augmente. C'est ce que nous observons ici.

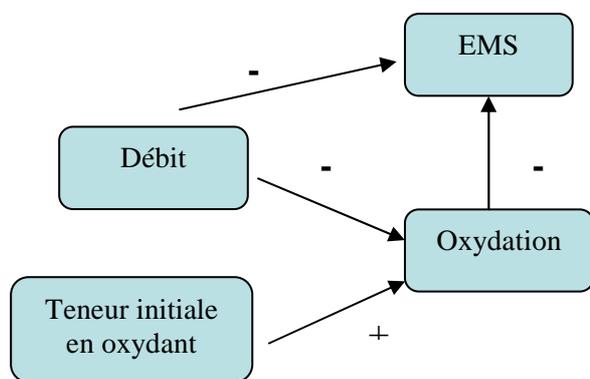


Figure 127. Description schématique des effets du débit et de la concentration initiale en oxydant sur l'EMS dans le cas d'un procédé d'oxydation par extrusion réactive (+ : effet positif ; - : effet négatif)

III.3.4.3. Analyse de la fonctionnalisation des molécules

Le Tableau 42 présente les quantités de groupements fonctionnels carbonyles et carboxyles formés pour l'ensemble des essais d'oxydation, c'est-à-dire les teneurs en groupements mesurées auxquelles on a soustrait les teneurs présentes dans les biopolymères avant transformation.

La quantité de groupements carboxyles formés varie peu avec les conditions opératoires. Etant donné la complexité des mécanismes réactionnels impliqués et du manque de connaissance disponible sur le sujet, le niveau de transformation chimique du matériau est ici apprécié par la somme des concentrations molaires en groupements carbonyles et carboxyles des produits d'oxydation après séchage. Pour tous les essais, on constate que la quantité totale de groupements formés augmente avec la teneur initiale en oxydant. Si l'augmentation du débit semble entraîner une diminution de la quantité de groupements formés avec l'amidon pré-gélatinisé (Figure 128), cet effet n'est plus visible dans le cas du konjac (Figure 129). Par ailleurs, lorsque la teneur initiale en oxydant est nulle, il y a formation de groupements carbonyles et carboxyles (essais B7, B8, B15, B16, B17).

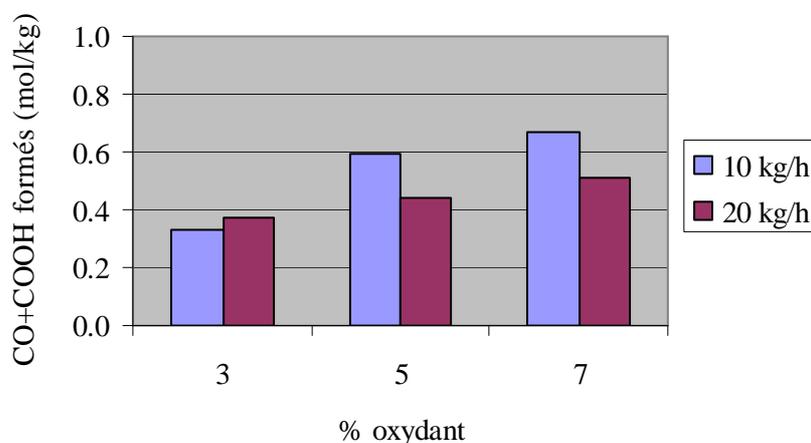


Figure 128. Mesures des quantités de groupements (CO+COOH) formés (oxydation d'amidon pré-gélatinisé sur BC21)

Tableau 42. Résultats d'oxydation : mesure de la quantité de groupements CO et COOH formés

Essai	Extrudeuse	Matériau	Débit (kg/h)	Vitesse de rotation (tr/min)	% MS	% Oxydant	[CO] formés (mol/kg)	[COOH] formés (mol/kg)	[CO+COOH] formés (mol/kg)
B1	BC21	PG	10	250	65	3	0.10	0.24	0.33
B2	BC21	PG	20	250	65	3	0.08	0.29	0.37
B3	BC21	PG	10	250	65	5	0.36	0.24	0.59
B4	BC21	PG	20	250	65	5	0.22	0.22	0.44
B5	BC21	PG	10	250	65	7	0.42	0.25	0.67
B6	BC21	PG	20	250	65	7	0.28	0.23	0.51
B7	BC21	K	10	250	40	0	0.15	0.24	0.39
B8	BC21	K	20	250	40	0	0.16	0.34	0.50
B9	BC21	K	10	250	40	3	0.22	0.40	0.61
B10	BC21	K	20	250	40	3	0.25	0.36	0.61
B11	BC21	K	10	250	40	5	0.34	0.57	0.91
B12	BC21	K	20	250	40	5	0.48	0.46	0.94
B13	BC21	K	10	250	40	7	0.49	0.37	0.85
B14	BC21	K	20	250	40	7	0.56	0.35	0.91
B15	EV32	K	22	200	50	0	0.14	0.35	0.49
B16	EV32	K	22	250	50	0	0.06	0.36	0.42
B17	EV32	K	22	300	50	0	0.05	0.37	0.43
B18	EV32	K	22	250	50	1	0.13	0.37	0.50
B19	EV32	K	18	250	50	1	0.18	0.38	0.56
B20	EV32	K	18	250	50	5	0.56	0.44	0.99
B21	EV32	K	18	200	50	5	0.19	0.38	0.57
B22	EV32	K	18	300	50	5	0.35	0.40	0.75
B23	EV32	K	22	250	50	1	0.29	0.36	0.65
B24	EV32	K	18	250	50	1	0.19	0.38	0.57
B25	EV32	K	18	250	50	5	0.12	0.36	0.48
B26	EV32	K	18	200	50	5	0.60	0.43	1.03
B27	EV32	K	18	300	50	5	0.48	0.43	0.91

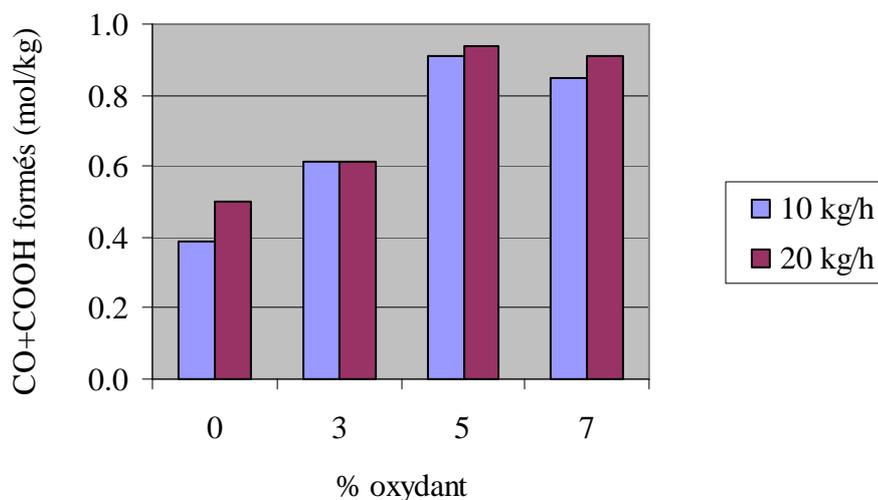


Figure 129. Mesures des quantités de groupements (CO+COOH) formés (oxydation de farine de konjac sur BC21)

Les mesures de la quantité de groupements formés à différentes vitesses de rotation ne permettent pas de mettre en évidence un effet marqué de la vitesse de rotation des vis sur l'efficacité de la réaction.

Les quantités de groupements carbonyles et carboxyles formés lors des essais sur l'EV32 sont du même ordre de grandeur que celles obtenues pour les essais réalisés sur la BC21. Or, la température de régulation du fourreau utilisée pour les essais sur l'EV32 est nettement inférieure à celle adoptée pour les essais sur la BC21 (80°C pour l'EV32 ; entre 100 et 120°C pour la BC21). Ainsi, malgré un moindre apport de chaleur par conduction, la réaction semble aussi efficace dans l'EV32 que dans la BC21. Ceci est sans doute lié aux différences dans les deux équipements utilisés. En réalisant des simulations à viscosité constante pour l'ensemble des conditions opératoires utilisées sur les deux machines, nous avons montré en III.3.3 que le traitement mis en œuvre dans l'EV32 donnait lieu à une mise en pression et un échauffement plus précoces et un mélange plus intense que le traitement mis en œuvre dans la BC21. Ceci pourrait expliquer que les taux de conversion obtenus lors des essais sur l'EV32 (essais B15 à B27) soient aussi élevés que ceux obtenus sur la BC21 en dépit d'une température de régulation du fourreau nettement plus faible.

III.3.5. Ajustement des paramètres rhéocinétiques

Les paramètres rhéocinétiques sont ajustés suivant la méthode décrite en II.4.3.4.b. Les données expérimentales utilisées pour cette détermination sont indiquées dans le Tableau 43. Les valeurs des teneurs en CO et COOH correspondent aux groupements formés par action de l'oxydant (c'est-à-dire que l'on a soustrait la teneur en CO et COOH des produits extrudés en l'absence d'agent oxydant).

Tableau 43. Valeurs expérimentales utilisées pour caler les paramètres rhéocinétiques

Essais	Matière première	Extrudeuse	% Matière sèche	% Oxydant	M _w estimée (g/mol)	[CO + COOH] formés chimiquement (mol/kg solide)	EMS (Wh/kg)
B1	amidon pré-gel	BC21	65	3			104
B7	konjac	BC21	40	0	2.2×10 ⁵		140
B8	konjac	BC21	40	0			114
B15	konjac	EV32	50	0	3.5×10 ⁵		
B16	konjac	EV32	50	0	2.8×10 ⁵		
B20	konjac	EV32	50	5	7.2×10 ⁴	0.56	356

Les valeurs des paramètres rhéocinétiques retenues après ajustement sur les données expérimentales sont présentées dans le Tableau 44. La valeur de k_{30} obtenue pour l'EV32 (5.0×10^{-9}) est inférieure à la valeur de k_{30} obtenue pour la BC21 (9.0×10^{-9}), ce qui témoigne d'une dégradation thermomécanique moins poussée du polymère dans l'EV32. Cela pourrait être une conséquence de la plus faible teneur en eau pour les essais réalisés sur l'EV32 comparativement aux essais réalisés sur la BC21.

La valeur ajustée du paramètre K_K est plus importante pour les essais réalisés dans l'EV32 à 50% de matière sèche que pour les essais réalisés sur la BC21 à 40% de matière sèche, ce qui traduit une consistance plus importante du matériau lors des essais sur l'EV32, résultant de la plus faible teneur en eau.

Tableau 44. Valeurs des paramètres rhéocinétiques après ajustement sur les données expérimentales

Paramètre	Valeur
κ_1	5×10^{-7}
κ_2	1.2×10^{-5}
$k_{30,EV32}$	5.0×10^{-9}
$k_{30,BC21}$	9.0×10^{-9}
K_{PG}	250
$K_{K,40\%}$	300
$K_{K,50\%}$	600
α	0.1
ζ	2

III.3.6. Comparaison des valeurs expérimentales et simulées

Afin de tester la validité du modèle d'oxydation par extrusion réactive, nous avons simulé l'ensemble des essais d'oxydation (B1 à B27) à l'aide du modèle d'extrusion réactive intégré dans USIM PAC.

III.3.6.1. Simulation des masses molaires moyennes finales

La Figure 130 représente les masses molaires moyennes finales mesurées et simulées. Nous n'avons pas pu recueillir de valeur de viscosité pour chaque essai à cause du seuil de détection du viscosimètre.

L'objectif n'étant pas de prédire la masse molaire moyenne finale avec une grande précision mais plutôt un ordre de grandeur de la dégradation du polymère, nous pouvons considérer que les prédictions du modèle sont satisfaisantes, d'autant plus que les données expérimentales sont relativement peu précises. Les barres d'erreur représentées sur la Figure 130 correspondent aux incertitudes sur les valeurs des masses molaires moyennes estimées. On constate une augmentation des incertitudes lorsque la masse molaire moyenne des échantillons diminue. Ces incertitudes résultent de la propagation aux masses molaires moyennes estimées des incertitudes liées aux mesures de viscosité.

En effet, l'incertitude relative sur la mesure de viscosité fournie par le viscosimètre Brookfield augmente lorsque la viscosité de l'échantillon diminue, car toutes les mesures de viscosité ont été réalisées à la même vitesse de rotation du mobile.

Par ailleurs, les erreurs calculées ici ne correspondent qu'aux erreurs d'analyse, auxquelles il faudrait en toute rigueur ajouter d'éventuelles erreurs d'échantillonnage liées à la possible hétérogénéité de la matière analysée.

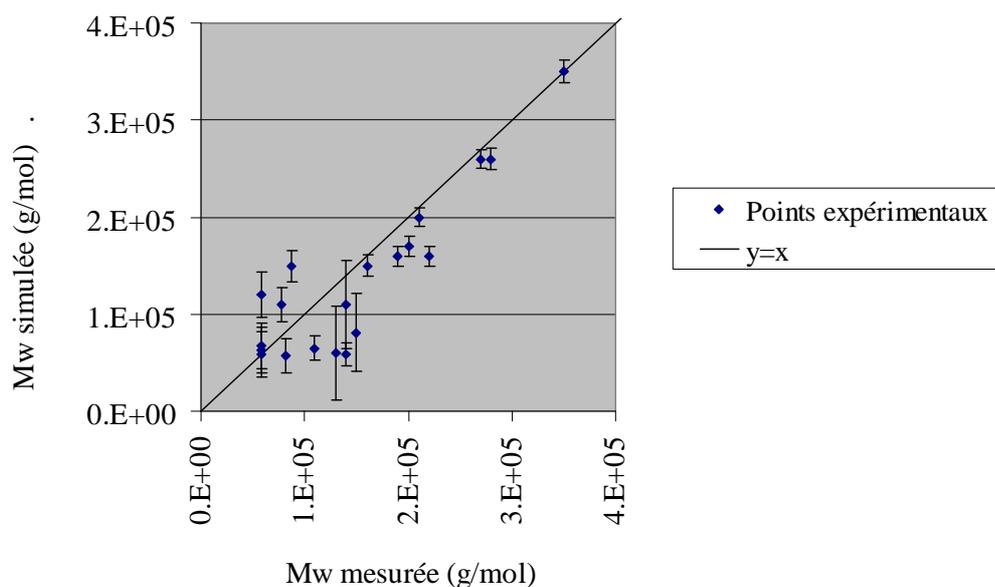


Figure 130. Valeurs expérimentales et résultats de simulation pour la masse molaire moyenne en poids des produits d'oxydation par extrusion réactive

Les résultats de simulation obtenus quant à l'intensité de la dégradation macromoléculaire dans les différentes conditions opératoires testées sont d'autant plus satisfaisants que nous avons utilisé la même valeur pour le paramètre κ_1 dans tous les essais, alors que les matériaux et les teneurs en eau ne sont pas identiques (ce qui laisse la possibilité d'affiner le modèle en fonction de la nature du biopolymère testé et de la teneur en eau).

III.3.6.2. Simulation des quantités de groupements CO et COOH formés

La Figure 131 présente les valeurs mesurées de la quantité de groupements formés par réaction avec l'agent oxydant en fonction des valeurs prédites par le modèle. Les prédictions semblent meilleures pour les essais réalisés sur la BC21 que pour les essais réalisés sur

l'EV32. Pour les points expérimentaux correspondant aux essais sur l'EV32, deux valeurs prédites par le modèle sont particulièrement éloignées des valeurs mesurées. Cependant, si l'on regarde les valeurs des teneurs en groupements CO et COOH mesurées pour ces deux échantillons, on constate qu'elles sont quasiment égales aux teneurs en CO et COOH mesurées sur des produits extrudés en l'absence d'agent oxydant (alors que la teneur initiale en oxydant était théoriquement de 5% pour les deux essais correspondants), ce qui remet en question la validité de ces deux mesures.

Pour ce qui est des autres points, compte tenu de l'incertitude de mesure sur les teneurs en CO et COOH - qui est de l'ordre de 0.15 mol.kg^{-1} - et sachant qu'une erreur d'échantillonnage du matériau devrait en toute rigueur y être ajoutée, nous pouvons considérer que le modèle prédit bien le niveau de transformation physico-chimique du matériau en fonction des conditions opératoires. De plus, Avec les mêmes valeurs de constantes cinétiques pour les réactions d'oxydation, le modèle permet de reproduire les données expérimentales pour les deux extrudeuses utilisées, ce qui témoigne de son caractère prédictif.

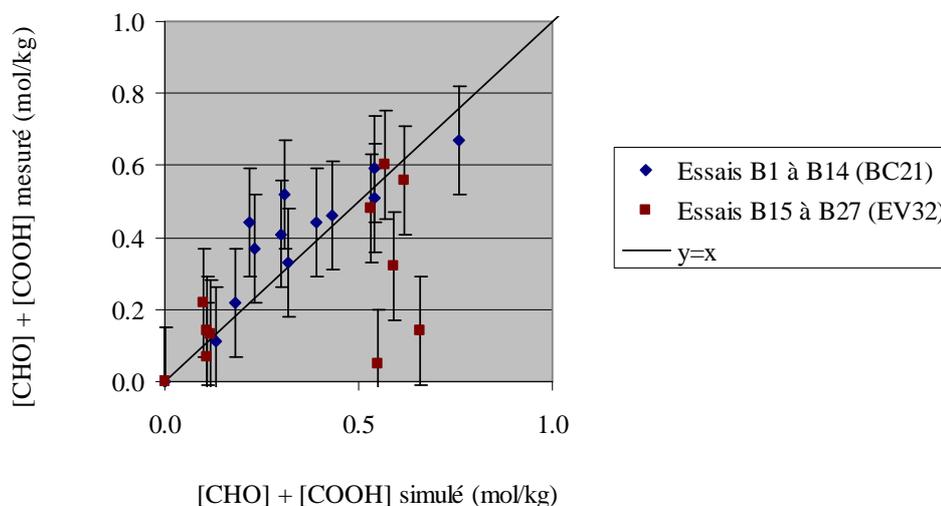


Figure 131. Somme des teneurs en groupements CO et COOH mesurées en fonction des valeurs simulées

III.3.6.3. Simulation des EMS

La Figure 132 présente les valeurs de l'EMS mesurées expérimentalement en fonction des valeurs d'EMS obtenues par simulation pour l'ensemble des essais d'oxydation. Les

prédictions du modèle sont tout à fait satisfaisantes. Les EMS plus élevées dans l'EV32 sont à mettre en relation avec les viscosités plus importantes du matériau (plus faible teneur en eau), et le travail mécanique plus intense se produisant dans le profil utilisé pour l'EV32 (cf. les résultats des simulations à viscosité constante et sans réaction pour les deux extrudeuses présentées en III.3.3).

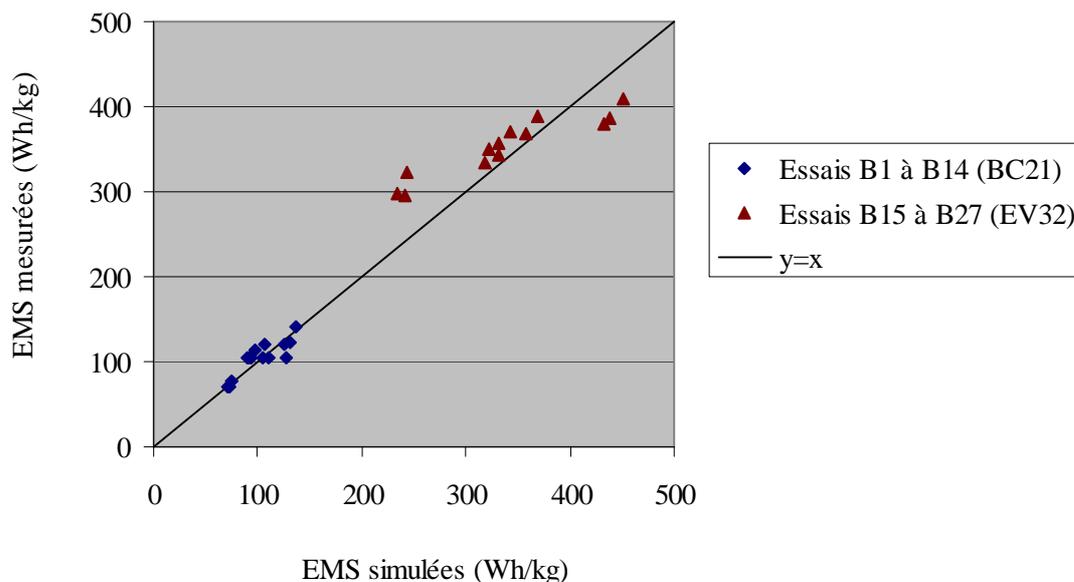


Figure 132. EMS mesurées en fonction des EMS simulées

On note que les prédictions de l'EMS sont meilleures pour les essais B1 à B14 réalisés sur la BC21, que pour les essais B15 à B17 réalisés sur l'EV32. Or tous les essais conduits sur la BC21 ont été réalisés à 250 tr/min, alors que différentes vitesses de rotation ont été utilisées avec l'EV32. Pour les essais sur l'EV32, la corrélation entre les valeurs mesurées et simulées est très satisfaisante lorsque la vitesse de rotation des vis est égale à 250 tr/min, mais en revanche l'EMS est sous-estimée lorsque la vitesse de rotation est de 200 tr/min, et surestimée lorsque la vitesse de rotation est de 300 tr/min. Ceci vient du fait que nous avons négligé l'effet de la vitesse de cisaillement devant l'effet de la masse molaire moyenne sur la viscosité.

En effet, la loi de viscosité que nous avons utilisée est la suivante (Equation (160)) :

$$\eta = K(M_w)^\alpha \quad (174)$$

Les valeurs de la viscosité calculées par le modèle ne sont donc pas ajustées en fonction de la vitesse de cisaillement. Si nous introduisons une dépendance de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement selon une loi en puissance (forme généralement utilisée pour les biopolymères fondus), nous obtenons une expression de la forme :

$$\eta = K(M_w)^\alpha (\dot{\gamma})^\beta \quad (175)$$

dans laquelle le paramètre β permet de prendre en compte l'effet de la vitesse de cisaillement sur la viscosité calculée.

Afin de pouvoir tester ce modèle grâce aux données expérimentales dont nous disposons, les paramètres de la loi de viscosité doivent être réajustés. Pour ajuster le paramètre β , il est nécessaire d'utiliser les valeurs d'EMS mesurées pour deux essais réalisés à deux vitesses de rotation différentes, toutes choses égales par ailleurs. Nous utilisons pour cela les essais B15 et B16, réalisés à 200 et 250 tr/min respectivement. Les valeurs expérimentales utilisées pour l'ajustement des paramètres sont présentées dans le Tableau 45. Les valeurs réajustées des paramètres rhéocinétiques sont présentées dans le Tableau 46.

Tableau 45. Valeurs expérimentales utilisées pour caler les paramètres rhéocinétiques

Essais	Matière première	Extrudeuse	% Matière sèche	% Oxydant	M _w estimée (g/mol)	[CO + COOH] formés chimiquement (mol/kg solide)	EMS (Wh/kg)
B1	amidon prégel	BC21	65	3			104
B7	konjac	BC21	40	0	2.2×10 ⁵		140
B8	konjac	BC21	40	0			114
B15	konjac	EV32	50	0	3.5×10 ⁵		<u>296</u>
B16	konjac	EV32	50	0	2.8×10 ⁵		<u>344</u>
B20	konjac	EV32	50	5	7.2×10 ⁴	0.56	

Tableau 46. Valeurs des paramètres rhéocinétiques après ajustement sur les données expérimentales

Paramètre	Valeur
κ_1	5×10^{-7}
κ_2	1.2×10^{-5}
$k_{30, EV32}$	5.0×10^{-9}
$k_{30, BC21}$	9.0×10^{-9}
K_{PG}	20000
$K_{K, 40\%}$	25000
$K_{K, 50\%}$	45000
α	0.1
ζ	2
β	-1

La valeur obtenue pour le paramètre β est de -1, traduisant un comportement rhéofluidifiant des matériaux traités. Comme en témoigne la Figure 133, l'ajout du paramètre β permet d'améliorer les prédictions du modèle concernant l'EMS. Les prédictions du niveau de transformation des produits (masse molaire moyenne finale et quantité de groupements formés) n'en sont pas significativement affectées.

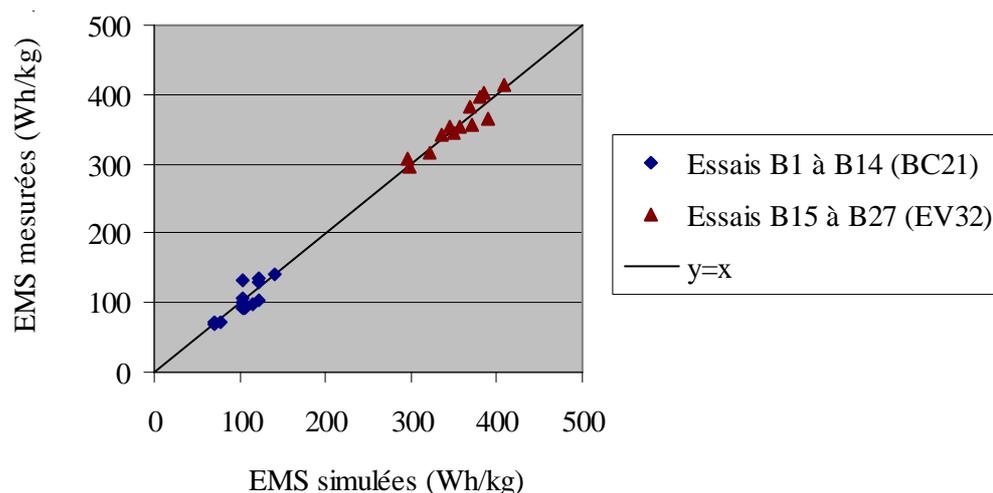


Figure 133. EMS mesurées en fonction des EMS simulées (modèle avec viscosité dépendant à la fois de la masse molaire moyenne et de la vitesse de cisaillement)

III.3.6.4. Conclusion

En ajustant les paramètres rhéocinétiques à l'aide d'un nombre limité d'essais, nous avons donc réussi à reproduire les résultats de l'ensemble des essais de façon tout à fait satisfaisante compte tenu de la précision des données expérimentales utilisées. En s'affranchissant du détail des mécanismes réactionnels mis en jeu, pour lesquels la connaissance disponible est insuffisante, nous avons réussi à proposer un modèle capable de prédire le niveau de transformation chimique du biopolymère (niveau de dépolymérisation et quantité de groupements CO et COOH formés) en fonction d'un certain nombre de paramètres opératoires (débit, vitesse de rotation, matériau, teneur initiale en oxydant).

La confrontation entre résultats de simulation et données expérimentales a permis de vérifier le caractère prédictif du modèle au sein d'un large domaine expérimental (deux extrudeuses de tailles et configurations différentes, différents débits et vitesses de rotation, deux biopolymères présentant des structures et propriétés bien différentes). La démarche de modélisation utilisée est donc validée.

Tout en étant un modèle de compréhension prenant appui sur des lois physiques, le modèle proposé présente l'avantage de pouvoir être ajusté et enrichi par des observations d'ordre empirique, ce qui ouvre des perspectives d'utilisation pour des applications diverses. Les méthodes de modélisation et d'ajustement de paramètres mises au point dans cette étude pourront tout à fait être exploitées pour d'autres applications.

III.3.7. Analyse de sensibilité sur le modèle d'oxydation par extrusion réactive

Les effets d'une augmentation de 20% de la valeur des paramètres d'entrée du modèle sont présentés dans le Tableau 47. Les effets d'une diminution de 20% de la valeur des paramètres d'entrée du modèle sont présentés dans le Tableau 48.

Les paramètres de sortie traduisant le niveau de transformation physico-chimique des biopolymères sont la formation de groupements fonctionnels carbonyles et carboxyles au cours du traitement et la masse molaire moyenne en nombre finale.

Tableau 47. Effets d'une augmentation de 20% des valeurs des paramètres du modèle

Paramètre étudié	Temps de séjour moyen	Variance de la DTS	Taux de remplissage global	EMS	Taux de recyclage interne	Température maximale	Pression maximale	Vitesse de cisaillement	Groupements CO et COOH formés	Masse molaire moyenne en nombre finale
F_0	- 11.2	- 29.0	+ 7.1	- 9.9	- 13.3	- 0.1	+ 15.0	0	- 7.8	+ 8.9
N	- 5.5	- 2.5	- 6.5	+ 32.5	+ 15.1	+ 12.4	+ 0.8	+ 20.0	- 5.1	- 1.9
κ_1	0	- 0.1	0	- 1.2	0	- 0.5	- 1.2	0	+ 0.6	- 13.6
κ_2	0	0	0	+ 0.2	0	+ 0.1	+ 0.2	0	+ 13.2	+ 4.2
k_{30}	0	0	0	- 0.3	0	- 0.1	- 0.3	0	0	- 3.3
ζ	- 0.1	- 0.3	- 0.1	- 6.1	- 0.2	- 2.4	- 5.7	0	0	- 49.7
K	0	0	0	+ 19.1	0	+ 6.8	+ 18.9	0	0	0
α	- 0.1	- 0.3	- 0.1	+ 9.7	- 0.2	+ 3.1	+ 10.3	0	- 0.1	+ 0.1
$c_{ox,ini}$	0	- 0.1	0	- 1.2	0	- 0.5	- 1.2	0	+ 20.0	- 13.8

Tableau 48. Effets d'une diminution de 20% des valeurs des paramètres du modèle

Paramètre étudié	Temps de séjour moyen	Variance de la DTS	Taux de remplissage global	EMS	Taux de recyclage interne	Température maximale	Pression maximale	Vitesse de cisaillement	Groupements CO et COOH formés	Masse molaire moyenne en nombre finale
F_0	+ 16.1	+ 52.0	- 7.8	+ 14.0	+ 18.9	+ 0.1	- 18.4	0	+ 10.2	- 9.7
N	+ 7.3	+ 2.1	+ 8.5	- 29.5	- 16.4	- 11.0	- 6.1	- 20.0	+ 6.4	+ 0.1
κ_1	0	+ 0.1	0	+ 1.4	0	+ 0.6	+ 1.4	0	- 0.6	+ 18.8
κ_2	0	0	0	- 0.2	0	- 0.1	- 0.2	0	- 14.8	- 4.2
k_{30}	0	0	0	+ 0.3	0	+ 0.1	+ 0.3	0	0	+ 3.6
ζ	0	+ 0.1	0	+ 1.5	+ 0.1	+ 0.6	+ 1.4	0	0	+ 17.2
K	0	0	0	- 19.3	0	- 6.9	- 19.2	0	0	0
α	+ 0.1	+ 0.3	+ 0.1	- 8.9	+ 0.2	- 2.9	- 9.4	0	+ 0.1	- 0.1
$c_{ox,ini}$	0	+ 0.1	0	+ 1.4	0	+ 0.6	+ 1.4	0	- 20.0	+ 19.0

III.3.7.1. Effet du débit d'alimentation

L'efficacité de la réaction diminue nettement lorsque le débit d'alimentation augmente, du fait de la diminution du temps de séjour moyen. Ceci se traduit par une diminution de la teneur en groupements CO et COOH formés (Figure 134) et une moindre diminution de la masse molaire moyenne en nombre (Figure 135) lorsque le débit augmente. Ces résultats sont en accord avec les données expérimentales recueillies au CVG.

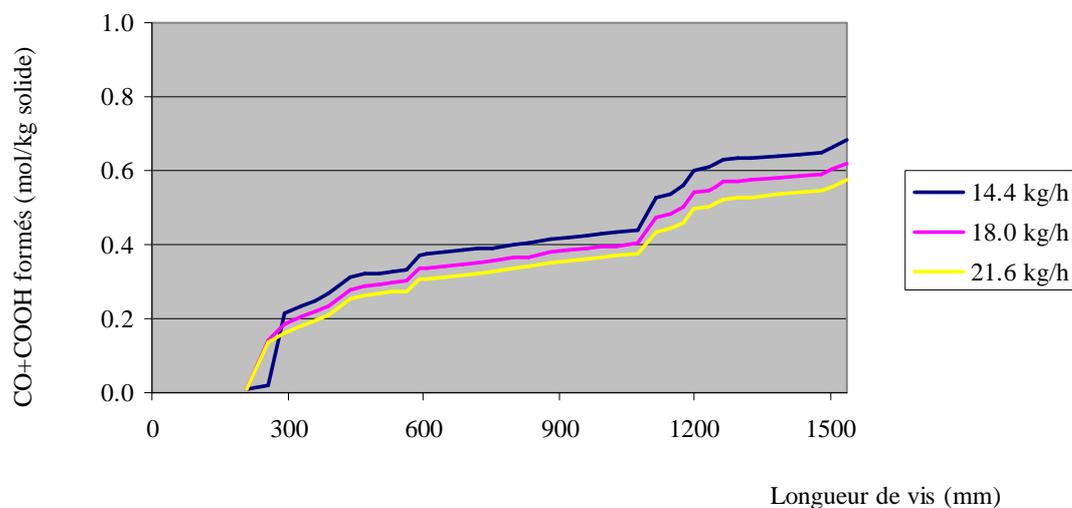


Figure 134. Effet du débit d'alimentation sur la formation de groupements CO et COOH

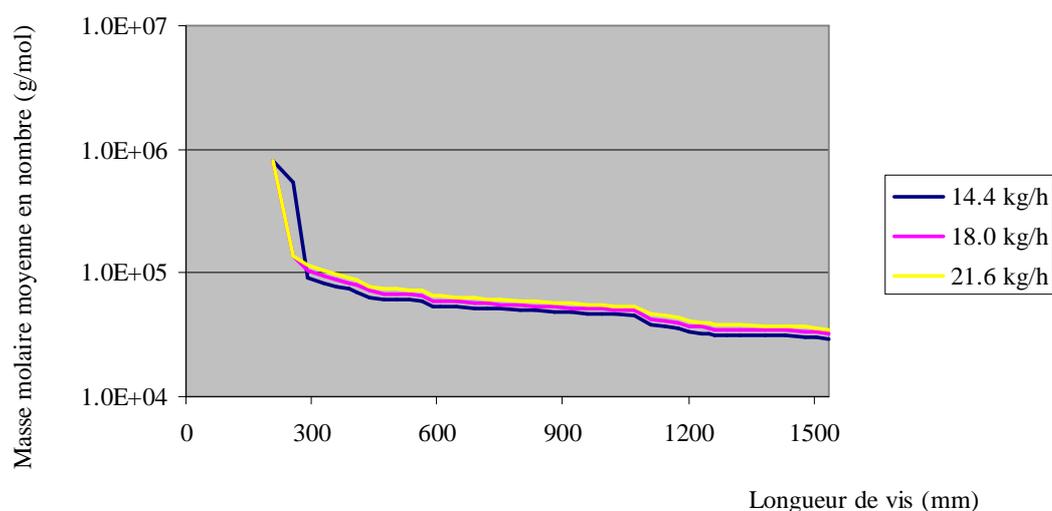


Figure 135. Effet du débit d'alimentation sur la masse molaire moyenne en nombre du biopolymère

III.3.7.2. Effet de la vitesse de rotation

L'effet de la vitesse de rotation des vis sur l'efficacité de la réaction est particulièrement délicat à prédire. L'augmentation de la vitesse de rotation produit une légère diminution du temps de séjour (Figure 136), une augmentation des températures atteintes par le matériau (Figure 137), de la vitesse de cisaillement (+ 20 %) et de l'intensité du mélange (+ 15.1 %). L'effet sur le temps de séjour est susceptible d'avoir un effet négatif sur le niveau de transformation physico-chimique. Les effets sur les températures, le mélange et la vitesse de cisaillement peuvent en revanche favoriser la transformation du polymère. De plus, le degré de transformation du polymère n'étant pas décrit par un seul critère, mais à la fois par l'évolution de la teneur en groupements fonctionnels et par l'évolution de la distribution des masses molaires, il se peut que l'effet de la vitesse de rotation diffère suivant le critère considéré.

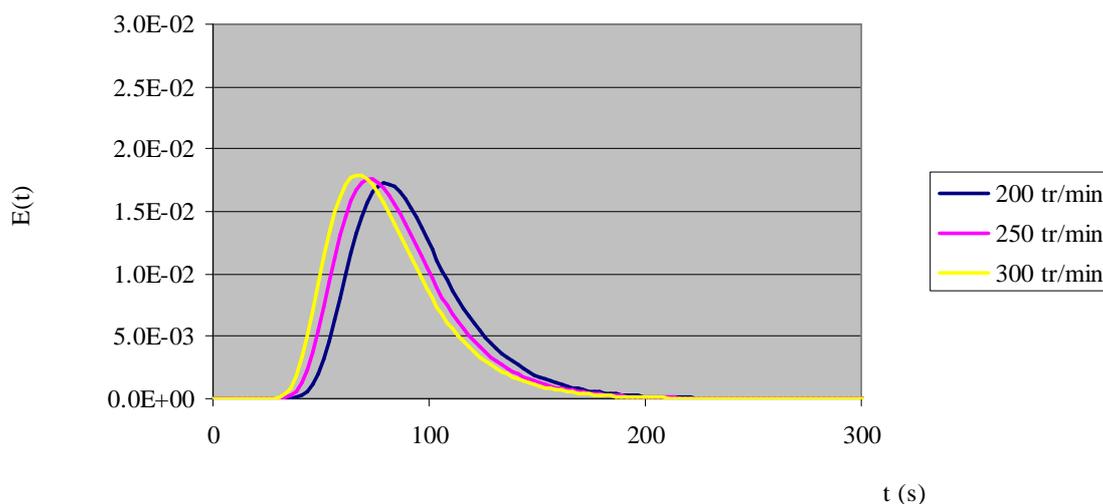


Figure 136. Effet de la vitesse de rotation sur la DTS

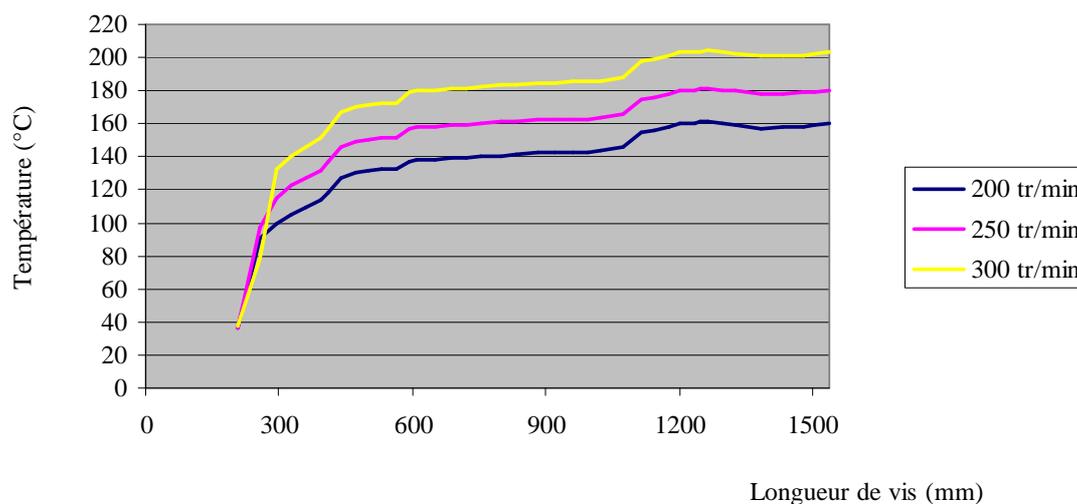


Figure 137. Effet de la vitesse de rotation sur la température matière

C'est en effet ce que l'on observe dans les résultats de simulation. La quantité de groupements CO et COOH formés diminue lorsque la vitesse de rotation augmente (Figure 138), en lien avec la diminution du temps de séjour moyen.

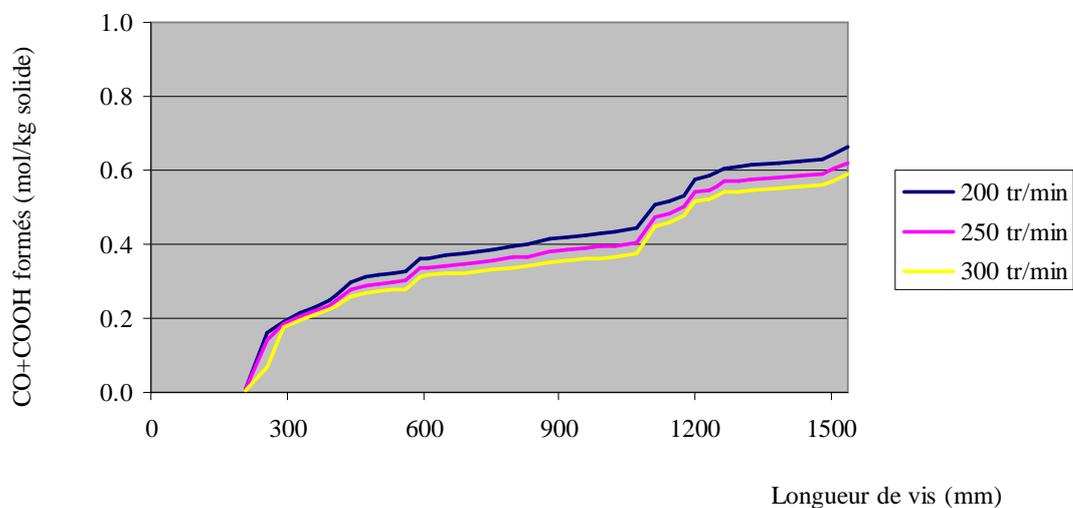


Figure 138. Effet de la vitesse de rotation sur la formation de groupements CO et COOH

La masse molaire moyenne en nombre finale, quant à elle, diminue de 1.9 % lorsque la vitesse de rotation augmente, du fait de l'intensification de la dégradation mécanique du polymère. Ainsi, lorsque la vitesse de rotation passe de 250 à 300 tr/min, la modification du

polymère est moins poussée en termes d'incorporation de groupements fonctionnels CO et COOH, mais plus poussée en termes de dégradation macromoléculaire.

Dans les données expérimentales recueillies au CVG, nous n'avons pas observé de tendance marquée de la vitesse de rotation des vis sur les teneurs finales en groupements CO et COOH des produits. En revanche, d'après les mesures de viscosité, la dépolymérisation était plus poussée lorsque la vitesse de rotation des vis augmentait, comme prédit par notre modèle.

III.3.7.3. Effet des constantes cinétiques κ_1 et κ_2

La constante cinétique κ_1 (oxydation dépolymérisante) a un effet principalement sur la masse molaire moyenne finale, qui diminue lorsque κ_1 augmente. La diminution de la masse molaire moyenne tout au long de la vis induit une diminution de la viscosité « globale » du matériau, qui se traduit par une légère diminution de l'EMS et de la pression maximale (Tableau 47).

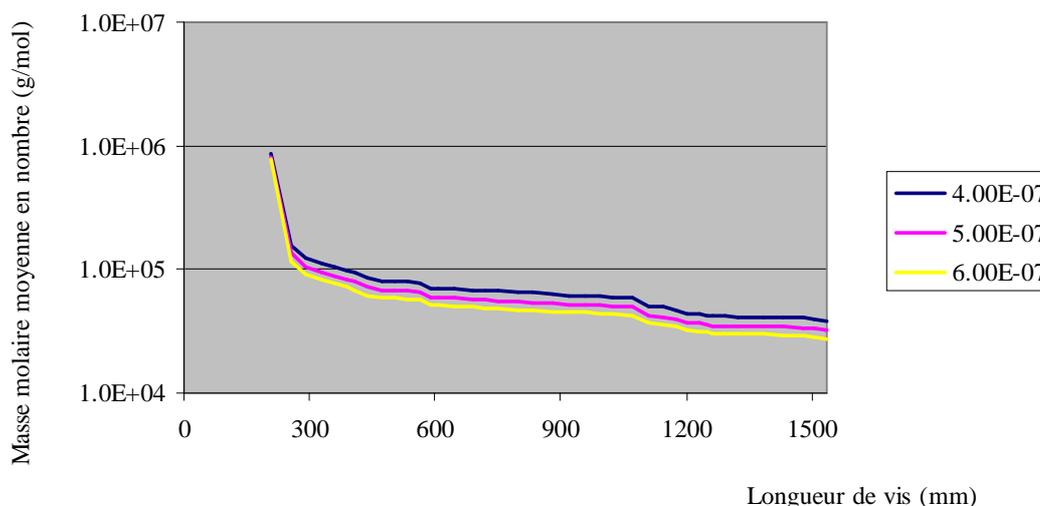


Figure 139. Effet de la constante cinétique κ_1 sur la masse molaire moyenne en nombre

L'augmentation de la constante cinétique κ_2 , qui correspond à la substitution des groupements hydroxyles libres de l'amidon par des groupements CO et COOH, induit bien évidemment une augmentation des quantités de groupements CO et COOH formés au cours du traitement (Figure 140). Il n'y a pas d'effet sur la masse molaire moyenne finale (Tableau 47).

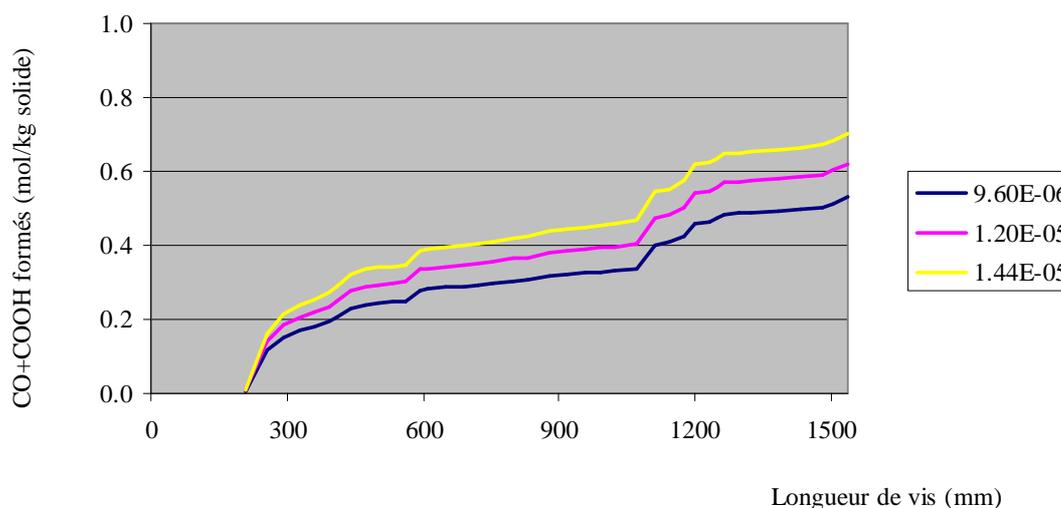


Figure 140. Effet de la constante cinétique κ_2 sur la formation de groupements CO et COOH

III.3.7.4. Effet des paramètres de dégradation thermomécanique (k_{30} et ζ)

La constante de dégradation thermomécanique k_{30} n'a un effet significatif que sur la masse molaire moyenne du polymère tout au long des vis (Tableau 47). Celle-ci diminue légèrement lorsque k_{30} augmente.

La valeur prise par le paramètre ζ a un effet très marqué sur les masses molaires moyennes calculées tout au long des vis. Ceci est dû au fait que ce paramètre est utilisé comme un exposant dans le calcul de la constante de dégradation thermomécanique (il traduit la contribution de la vitesse de cisaillement sur la dégradation thermomécanique du polymère) :

$$k_3 = k_{30} (\dot{\gamma})^\zeta \quad (176)$$

Lorsque l'on augmente la valeur de ζ , la constante de dégradation thermomécanique augmente et donc la masse molaire moyenne finale diminue (Figure 141). Il s'ensuit une diminution de l'EMS ainsi que des pressions et températures atteintes par le matériau au cours du traitement (Tableau 47). Etant donné la sensibilité du modèle au paramètre ζ , il convient de caler ce paramètre avec précision.

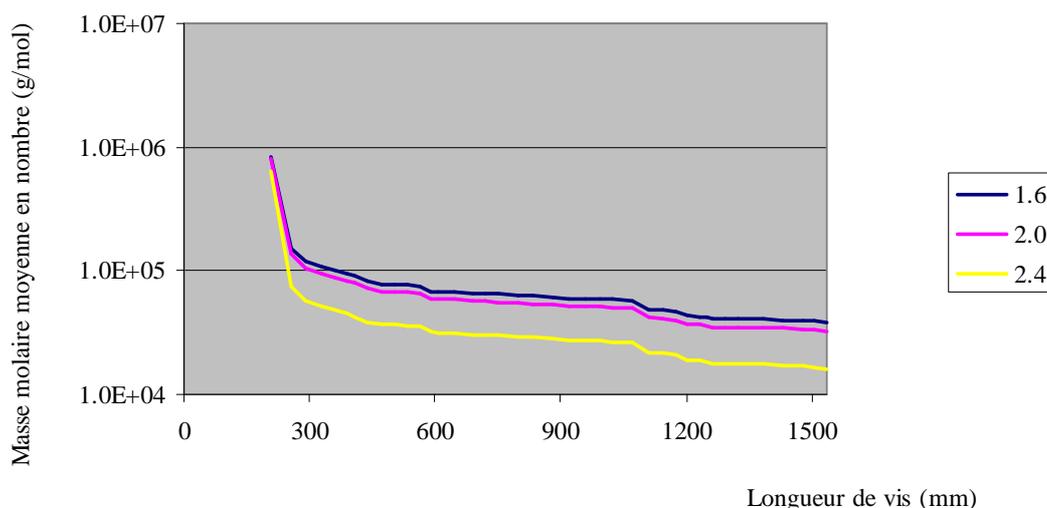


Figure 141. Effet du paramètre ζ sur la masse molaire moyenne en nombre

III.3.7.5. Effet des paramètres de la loi de viscosité (K et α)

Le paramètre K traduit la consistance du matériau traité en fonction de la masse molaire moyenne. Son augmentation entraîne donc une élévation des viscosités calculées pour une même masse molaire moyenne. Ceci se traduit par une élévation des températures (Figure 142) et pressions (Figure 143) atteintes par le matériau ainsi que de l'EMS (Tableau 47). Les autres paramètres de sortie du modèle ne sont pas affectés.

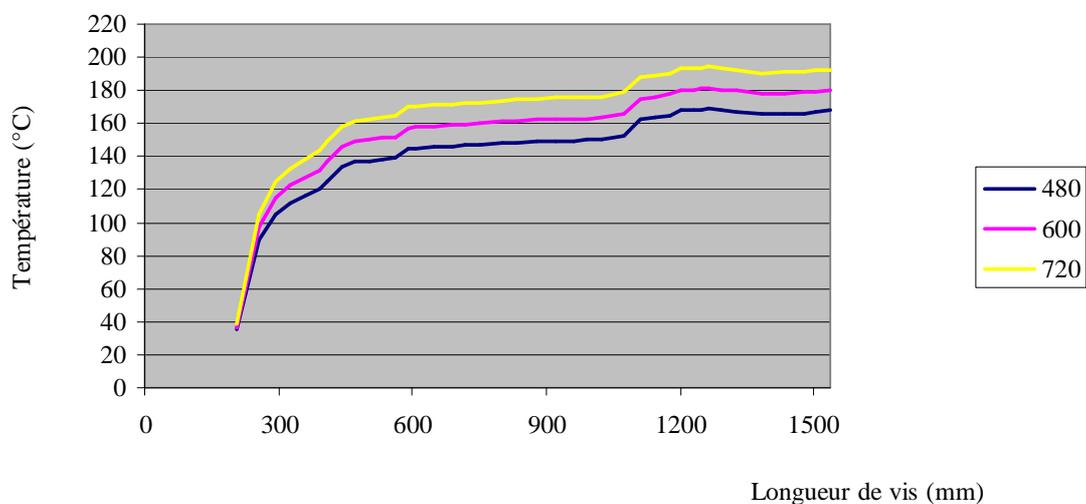


Figure 142. Effet du paramètre K sur la température matière

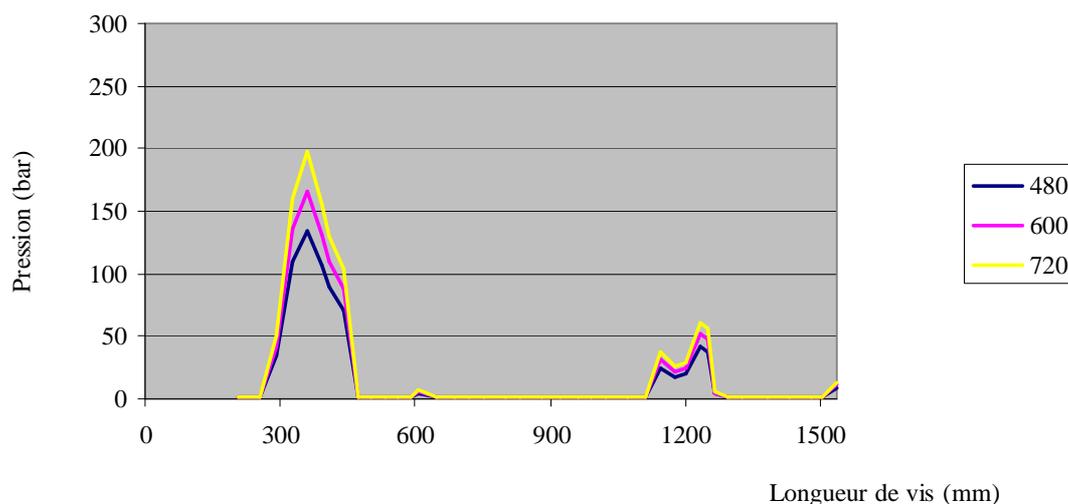


Figure 143. Effet du paramètre K sur la pression matière

Le paramètre α intervient également dans le calcul de la viscosité, mais sous forme de puissance. L'augmentation de la valeur de ce paramètre induit des effets proches de ceux observés en augmentant le paramètre K , à savoir une augmentation des pressions et températures ainsi que de l'EMS. Les autres paramètres de sortie du modèle ne sont pas affectés (Tableau 47).

III.3.7.6. Effet de la teneur initiale en agent oxydant

L'augmentation de la teneur initiale en oxydant entraîne une augmentation de la quantité de groupements fonctionnels CO et COOH formés (Figure 144) et une diminution de la masse molaire moyenne en nombre (Figure 145) du polymère. Il s'ensuit une légère diminution de l'EMS et des pressions matière atteintes par le matériau (Tableau 47).

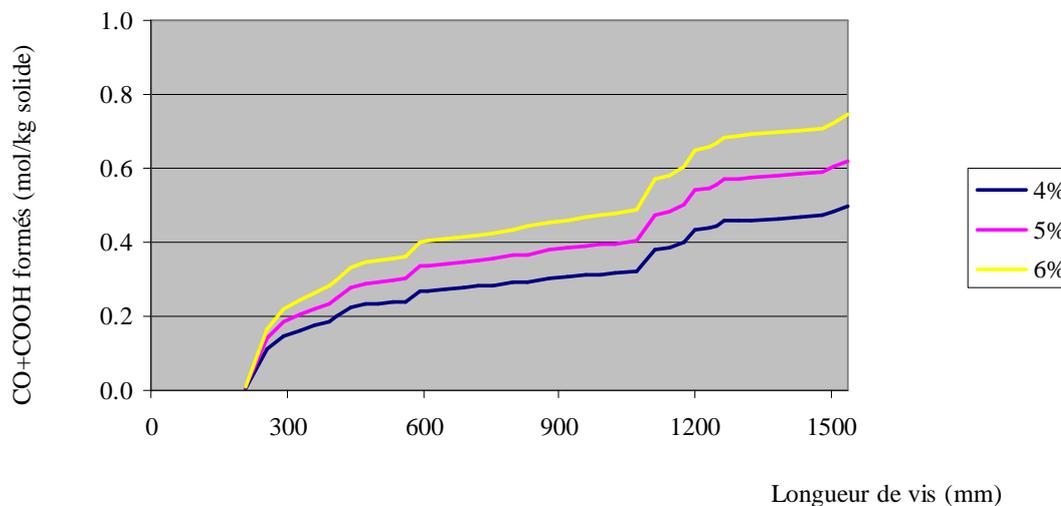


Figure 144. Effet de la teneur initiale en oxydant sur la formation de groupements CO et COOH

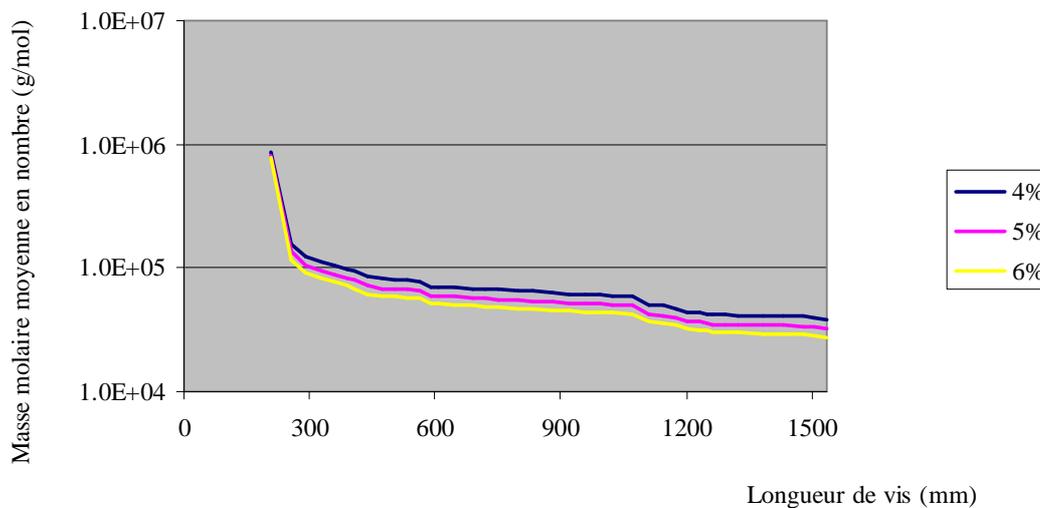


Figure 145. Effet de la teneur initiale en oxydant sur la masse molaire moyenne en nombre

III.3.7.7. Conclusion

L'analyse de sensibilité vise non seulement à vérifier que les prédictions quant aux effets des paramètres d'entrée sur les paramètres de sortie sont conformes aux données expérimentales, mais aussi à mieux maîtriser le système en identifiant les paramètres les plus influents.

Le niveau de transformation du produit est ici décrit à travers deux critères : la quantité de groupements fonctionnels carbonyles et carboxyles formés d'une part, et l'intensité de la dépolymérisation d'autre part. Les résultats de l'analyse de sensibilité montrent que le paramètre le plus influent sur la quantité de groupements formés est la teneur initiale en oxydant. Ceci rejoint les données expérimentales recueillies au CVG (cf. § III.3.4.3). Le paramètre le plus influent sur l'intensité de la dépolymérisation est le paramètre ζ , traduisant la dépendance de la constante de dégradation thermomécanique vis-à-vis de la vitesse de cisaillement. Ce paramètre doit donc être calé avec précision.

Avec un nombre limité de paramètres ajustés à l'aide d'un nombre minimal d'essais pilotes judicieusement choisis, le modèle permet donc de prédire de façon correcte les effets des paramètres opératoires sur le niveau de transformation physico-chimique des produits. Les nombreux paramètres calculés par le modèle (EMS, vitesse de cisaillement, taux de mélange, température, pression, remplissage, temps de séjour cumulé, viscosité, masses molaires moyennes en nombre et en poids) constituent un apport significatif pour la compréhension des phénomènes mis en jeu au cours du traitement.

III.4. Apport de l'intégration du modèle d'extrusion réactive dans le simulateur USIM PAC

Les travaux de modélisation et de simulation réalisés au cours de cette thèse ont permis de montrer la possibilité d'intégrer un modèle d'opération unitaire pour le traitement physico-chimique d'un matériau de type biopolymère dans le simulateur USIM PAC. La mise en œuvre du modèle d'extrusion réactive au sein du logiciel USIM PAC nous a permis de mettre en évidence deux principaux atouts de ce outil pour l'analyse de procédés de traitement de matériaux issus d'agro-ressources :

- la flexibilité du modèle de description de la matière ;
- la possibilité de simuler des chaînes de transformation complètes avec éventuellement des boucles de recyclage.

Nous allons à présent développer ces points en nous appuyant sur des exemples.

III.4.1. Flexibilité dans la description de la matière

Les matériaux issus des agro-ressources sont caractérisés par une hétérogénéité de structure, de composition et de propriétés. Un même matériau peut être décrit suivant plusieurs critères :

- Composition chimique (molécules ou familles de molécules) ;
- Structure (fibres, chaînes linéaires ou ramifiées, granules, conformation spatiale...) ;
- Phases (solide amorphe ou cristallin, liquide, pâte, gaz) ;
- Propriétés physico-chimiques (point de fusion, température d'ébullition, capacité calorifique, masse volumique, densité apparente, loi de comportement rhéologique) ;
- Granulométrie ;
- Distribution des masses molaires (pour des matériaux contenant des polymères).

A titre d'exemple, la Figure 146 présente différents critères permettant de décrire un matériau de type « amidon ». Les critères les plus appropriés pour décrire les modifications physico-chimiques du matériau au cours d'une transformation donnée dépendent de l'application considérée. Ainsi, par exemple, lorsque l'on s'intéresse à un procédé de gélatinisation de l'amidon, les modifications du matériau seront bien décrites par l'évolution de la morphologie des granules qui commencent par gonfler, puis se déstructurent.

Granulométrie					
Morphologie	Granules (taille, forme)	Phase cristalline			
		Phase amorphe			
Composition chimique	Glucides (polyholosides)	Amylose	Distribution des masses molaires	Unités anhydroglucose ($C_6H_{10}O_5$)	Groupements hydroxyles (-OH)
		Amylopectine			Autres (C,H,O)
	Fraction non glucidique (lipides, protéines, cendres, phosphore)				
	Eau				

Figure 146. Exemples de critères de description d'un matériau de type amidon

Lors d'une modification chimique de l'amidon par substitution d'un groupement hydroxyle par un autre groupement fonctionnel (telle que la réaction de cationisation), c'est la composition chimique de l'amidon à l'échelle d'une unité anhydroglucose qui nous intéresse, et l'efficacité du procédé est alors décrite en termes de degré de substitution de l'amidon (qui correspond au nombre moyen de groupements hydroxyles substitués par unité anhydroglucose). Enfin, lors d'une dextrinisation, dont l'objectif est de dépolymériser les macromolécules d'amidon, c'est en termes de distribution des masses molaires que le processus peut être décrit.

Il n'existe donc pas une manière de décrire les matériaux, mais de multiples modèles de matière possibles en fonction de l'application considérée. Lors des opérations de traitement physico-chimique de matériaux issus de la biomasse, tous les critères de description de la matière énumérés ci-dessus sont susceptibles d'être modifiés. Ainsi, lorsque l'on cherche à modéliser une opération unitaire, il est important de choisir le modèle de matière le plus approprié à l'objectif poursuivi, en s'interrogeant sur les modifications du matériau au cours de l'opération.

La flexibilité du logiciel de simulation USIM PAC en termes de modélisation de la matière présente un intérêt sur ce point, comme nous l'avons illustré lors de la simulation de l'oxydation par extrusion réactive. Nous avons utilisé une description du matériau (biopolymère) suivant deux critères, la composition chimique et la distribution en classes de masse molaire.

Une autre réaction étudiée actuellement au CVG est la réticulation de polysaccharides. Dans le cas de cette réaction, l'efficacité du processus n'est pas évaluée en termes de composition chimique du produit final, mais en termes de densité de réticulation. Ce cas est particulièrement intéressant car on a alors théoriquement une compétition entre la dégradation de chaînes de polymère du fait du traitement thermomécanique et la polymérisation induite par l'agent réticulant. L'évolution des propriétés du matériau ne peut être modélisée sans un couplage entre ces deux phénomènes. Il est probable que la réaction en conditions d'extrusion soit radicalement différente de la réaction pouvant se produire en milieu plus dilué au laboratoire. N'ayant pas assez de données expérimentales pour le moment, nous n'avons pas pu réaliser la même démarche de validation expérimentale que dans le cas de l'oxydation. Cependant, nous proposons un modèle réactionnel pour la réticulation, intégrable dans notre modèle global d'extrusion réactive. Ce modèle réactionnel s'appuie sur l'utilisation des moments doubles, à la fois par rapport à la masse molaire et par rapport au taux de réticulation du polymère. Le modèle est présenté en détail en annexe 2.

III.4.2. Simulation de chaînes de transformation complètes

Le concept de « valorisation de la plante entière » au sein de bioraffineries repose sur une conception globale et optimisée d'installations industrielles en synergie comportant un grand nombre d'opérations unitaires. L'optimisation de telles installations requiert la maîtrise des flux de matière traités et des effluents, la limitation de la consommation énergétique et la réduction des consommations en eau. Cette optimisation globale passe par la gestion d'un grand nombre de flux de matière comportant des boucles de recyclage. En effet, à l'échelle d'une bioraffinerie comportant plusieurs unités industrielles, les produits ou coproduits d'une unité sont utilisés comme matière première pour une autre unité.

Dans cette perspective d'optimisation globale et multicritères, le recours à un simulateur d'usine présente un intérêt certain. Le logiciel USIM PAC, développé initialement pour l'industrie minérale et utilisé par la suite dans le traitement des déchets, permet de répondre à ces problématiques. S'il n'existe pas à notre connaissance d'outil similaire dédié aux procédés de traitement des agro-ressources, nous avons du moins montré au cours de cette thèse qu'un outil tel qu'USIM PAC peut être utilisé avec profit et sans difficulté particulière dans ce domaine, en y intégrant un modèle de transformation physico-chimique d'un biopolymère par extrusion réactive.

L'insertion du modèle d'extrusion réactive dans le simulateur permet sa mise en œuvre au sein d'une chaîne de transformation comportant un enchaînement d'opérations unitaires. Dans le but d'explorer les perspectives offertes par l'outil, nous également intégré un modèle de séchage, opération pouvant tout à fait être envisageable à l'issue de l'opération d'extrusion réactive. Le modèle de séchoir cylindre intégré dans USIM PAC est détaillé en annexe 5.

III.5. Nomenclature

Lettres romaines

B	Constante dans la loi de Tait
$c_{ox,ini}$	Concentration initiale en oxydant
C	Constante dans la loi de Tait
C_p	Capacité calorifique ($J.kg^{-1}.K^{-1}$)
DS	Degré de substitution de l'amidon
F_0	Débit volumique d'alimentation ($m^3.s^{-1}$)
k_1	Constante de vitesse de la réaction d'oxydation dépolymérisante ($m^3.mol^{-1}.s^{-1}$)
k_2	Constante de vitesse de la réaction d'oxydation non dépolymérisante ($m^3.mol^{-1}.s^{-1}$)
k_3	Constante de vitesse de la réaction de dégradation thermomécanique (s^{-1})
k_{30}	Paramètre préexponentiel de la constante de vitesse de la réaction de dégradation thermomécanique ($mol.kg^{-1}.s^{\zeta-1}$)
K	Paramètre préexponentiel pour la loi de viscosité en fonction de la masse molaire (extension de la loi de Fox et Flory)
$K_{d,i}$	Paramètre géométrique pour le débit de cisaillement sortant du réacteur i
K_{fp}	Paramètre géométrique caractéristique de la filière
K_{MHSS}	Premier paramètre de la loi de Mark-Houwink
L_f	Longueur de la filière (m)
M_w	Masse molaire moyenne en poids ($g.mol^{-1}$)
N	Vitesse de rotation ($tr.s^{-1}$)
P	Pression (Pa)
q_i^{cis}	Puissance générée par dissipation visqueuse dans le réacteur i (W)
$Q_{out,i-1}$	Débit volumique entrant dans le réacteur i et provenant du réacteur $i-1$ ($m^3.s^{-1}$)
$Q_{in,i}$	Débit volumique entrant dans le réacteur i et provenant du réacteur $i+1$ ($m^3.s^{-1}$)
R_f	Rayon de la filière (m)
S_{fm}	Surface de contact fourreau/matière (m^2)
t_{min}	Temps écoulé au début de la perception du traceur coloré en sortie (s)
t_{max}	Temps écoulé à la fin de la perception du traceur coloré en sortie (s)
T	Température (K)
T_f	Température de régulation du fourreau (K)
T_i^f	Température de régulation du fourreau au niveau du réacteur i (K)
T_i	Température matière dans le réacteur i (K)
V_{fil}	Volume libre de la filière (m^3)
U_f	Coefficient de transfert de chaleur matière/fourreau ($W.m^{-2}.K^{-1}$)
x_{am}	Proportion du débit de cisaillement orientée vers l'aval (-)

x_{av}	Proportion du débit de cisaillement orientée vers l'amont (-)
y_j	Taux de remplissage du réacteur i (-)

Lettres grecques

α	Second paramètre de la loi de viscosité en fonction de la masse molaire (extension de la loi de Fox et Flory)
α_{MHSS}	Second paramètre de la loi de Mark-Houwink
β	Paramètre permettant de relier la viscosité du polymère fondu à la vitesse de cisaillement selon une loi en puissance
κ_1	Paramètre préexponentiel pour la constante de vitesse de la réaction d'oxydation dépolymérisante ($m^3.kg^{-1}.s^{-1}$)
κ_2	Paramètre préexponentiel pour la constante de vitesse de la réaction d'oxydation non dépolymérisante ($m^3.kg^{-1}.s^{-1}$)
λ	Conductivité thermique ($W.m^{-1}.K^{-1}$)
ζ	Paramètre donnant la relation entre la constante de vitesse k_3 et la vitesse de cisaillement
η	Viscosité (Pa.s)
ρ	Masse volumique ($kg.m^{-3}$)

III.6. Références bibliographiques

Ainsworth, P., S. Ibanoglu, G.D. Hayes. 1997. Influence of process variables on residence time distribution and flow patterns of tarhana in a twin-screw extruder. *Journal of Food Engineering*. 32. pp 101-108.

Ayoub, A., F. Berzin, L. Tighzert, C. Bliard. 2004. Study of the thermoplastic wheat starch cationisation reaction under molten conditions. *Starch/Stärke*. 56. pp 531-519.

Carneiro, O.S., G. Caldeira, J.A. Covas. 1999. Flow patterns in twin-screw extruders. *Journal of Materials Processing Technology*. 92. 93. pp 309-315.

Carrega, M. et coll. Nature et structure des matériaux polymères. *Matériaux polymères*. 2007. Ed. Dunod.

Choudhury, G.S., A. Gautam. 1998. On-line measurement of residence time distribution in a food extruder. *Journal of Food Science*. 63. 3. pp 529-534.

Choulak, S. 2004. *Modélisation et commande d'un procédé d'extrusion réactive*. Thèse. Université Claude Bernard - Lyon 1. France.

De Ruyck, H. 1997. Modelling of the residence time distribution in a twin-screw extruder. *Journal of Food Engineering*. 32. pp 375-390.

Della Valle G., Y. Boché, P. Colonna, B. Vergnes. 1995. The extrusion behaviour of potato starch. *Carbohydrate Polymers*. 28. pp 255-264.

Gasner, G.E., D. Bigio, R.M. Briber, M.D. Wetzel. 1999. A new approach to analyzing residence time and mixing in a co-rotating twin-screw extruder. *Polymer Engineering and Science*. 39. 2. pp 286-298.

Gogoi, B.K., K.L. Yam. 1994. Relationships between residence time and process variables in a co-rotating twin-screw extruder. *Journal of Food Engineering*. 21. pp 177-196.

Hu, G.H., I. Kadri. 1999. Preparation of macromolecular tracers and their use for studying the residence time distribution of polymeric systems. *Polymer Engineering and Science*. 39. 2. pp 299-309.

Hu, G.H., I. Kadri, C. Picot. 1999. On-line measurement of the residence time distribution in screw extruders. *Polymer Engineering and Science*. 39. 5. pp 930-939.

Kao, S.V., G.R. Allison. 1984. Residence time distribution in twin-screw extruder. *Polymer Engineering and Science*. 24. 9. pp 645-651.

Tara, A. 2005. *Modification chimique de l'amidon par extrusion réactive*. Thèse. Université de Reims Champagne Ardenne. France.

Unlu, E., J. Faller. 2002. RTD in twin-screw food extrusion. *Journal of Food Engineering*. 53. pp 115-131.

Willett J.L., M.M Millard, B.K. Jasberg. 1997. Extrusion of waxy maize starch: melt rheology and molecular weight degradation of amylopectine. *Polymer*. 38. 24. pp 5983-5989.

Wolf, D., D.H. White. 1976. Experimental study of the residence time distribution in plasticating screw extruders. *American Institute of Chemical Engineers Journal*. 22. 1. pp 122-132.

Yeh, A.I., S.J. Hwang, J.J. Guo. 1992. Effects of screw speed and feed rate on residence time distribution and axial mixing of wheat flour in a twin-screw extruder. *Journal of Food Engineering*. 17. pp 1-13.

Ziegler, G.R., C.A. Aguilar. 2003. Residence time distribution in a co-rotating, twin-screw continuous mixer by the step change method. *Journal of Food Engineering*. 59. pp 161-167.

Conclusion et perspectives

Le développement des bioraffineries repose sur une conception globale et optimisée d'installations industrielles en synergie comportant un grand nombre de flux de matière et d'opérations unitaires de traitement. Partant de cette constatation, nous avons souhaité initier le développement d'un outil de simulation adapté à ce secteur. Le simulateur d'usine constitue en effet un outil précieux pour la conception et l'optimisation d'installations industrielles.

Notre démarche s'est ancrée dans la participation au projet Synthons, dont l'un des axes de recherche portait sur la valorisation des agro-ressources par la technologie d'extrusion réactive. Nous nous sommes donc appuyés sur cet exemple d'opération unitaire pour analyser les exigences de l'élaboration d'un outil de simulation de procédés dans ce secteur.

Les travaux menés au cours de cette thèse ont permis d'élaborer un modèle mathématique du procédé d'extrusion réactive en régime permanent. La modélisation d'un procédé d'extrusion réactive nécessite de coupler un modèle d'écoulement, un modèle thermique et un modèle réactionnel. Le modèle d'écoulement que nous avons proposé repose sur une approche mixte faisant appel à la fois à des concepts du génie des procédés (représentation de l'écoulement à l'aide de réacteurs idéaux) et à des lois physiques, dans la continuité de l'approche adoptée par Choulak (2004). Nous avons proposé une modification du modèle tel qu'il a été proposé par Choulak (2004) afin de mieux rendre compte de l'écoulement propre aux blocs malaxeurs, ce qui nous a permis de restreindre les écarts entre temps de séjour simulés et mesurés. La validité du modèle d'écoulement a été vérifiée en réalisant une analyse de sensibilité sur les paramètres d'entrée du système. Les résultats de simulation se sont avérés conformes aux résultats expérimentaux décrits dans la littérature.

Dans des applications pour lesquelles l'avancement de la réaction aurait un effet beaucoup plus important sur la viscosité du matériau et donc sur la DTS, nous pourrions envisager un modèle plus fin dans lequel le nombre de réacteurs et/ou le découpage en réacteurs s'adapterait aux valeurs calculées de la viscosité du matériau traité le long des vis.

La modélisation des phénomènes thermiques et réactionnels a été couplée au modèle d'écoulement. Deux exemples de réactions ont été considérés pour tester la validité du modèle d'extrusion réactive. Dans un premier temps, en intégrant un modèle réactionnel d'une réaction de cationisation de l'amidon, nous avons montré que notre approche pouvait être

aussi performante, explicative et prédictive qu'une approche de modélisation monodimensionnelle fondée uniquement sur les lois de la mécanique des fluides. En utilisant un même nombre de RCPA, le modèle permet de prédire de façon satisfaisante l'effet des principaux paramètres opératoires sur le taux de conversion final, et ce pour différents profils de vis et tailles d'équipements. Dans une perspective d'utilisation du modèle lors d'un changement de taille d'équipement, il serait intéressant de tester l'intérêt d'affiner la méthode de discrétisation en RCPA en fonction des dimensions de l'équipement. On pourrait par exemple envisager d'utiliser des règles permettant d'adapter le nombre de RCPA du modèle d'écoulement aux dimensions de la machine.

La seconde réaction à laquelle nous nous sommes intéressés est l'oxydation de divers biopolymères, application développée au CVG dans le cadre du projet Synthons. La plateforme expérimentale disponible au CVG nous a fourni les données nécessaires à la validation du modèle. Pour cette réaction, nous avons proposé un modèle réactionnel spécifique permettant une description simultanée de la modification chimique du biopolymère (incorporation de groupements fonctionnels) et de l'évolution de la distribution des masses moléculaires au cours du traitement, par dégradations thermomécanique et chimique. L'utilisation de modèles de réacteurs continus parfaitement agités permet de simplifier les calculs lorsque l'on s'intéresse à plusieurs réactions simultanées. Or, dans la pratique, il est rare que l'on n'ait qu'une seule réaction au cours d'un procédé d'extrusion réactive. Le modèle de description de l'évolution de la distribution des masses molaires proposée s'appuie sur des équations de bilans de population auxquelles on applique la méthode des moments. Les méthodes de modélisation utilisées ici pourraient être exploitées pour les procédés de modification de polymères par extrusion en général (dégradation des plastiques, vulcanisation, polymérisation ou dépolymérisation). La structure du modèle est suffisamment flexible pour pouvoir être adaptée à divers types de réactions. Nous avons également proposé un modèle pour la réticulation de biopolymères, actuellement en cours d'étude au CVG, mais pour lequel aucune validation expérimentale n'a pu être mise en œuvre.

Au-delà de la modélisation des phénomènes, nous avons été amenés, dans le cas des réactions d'oxydation, à proposer une méthode de validation expérimentale du modèle. Bien que notre modèle soit fondé sur des lois physico-chimiques, il fait appel à un certain nombre de paramètres d'ajustement. L'une des principales difficultés des procédés d'extrusion réactive réside dans les interactions complexes entre les phénomènes liés à l'écoulement, les phénomènes réactionnels et les transferts thermiques, qui en outre dépendent des réactions considérées. De plus, la mesure en ligne de paramètres est relativement difficile du fait de la

configuration des extrudeuses, que l'on considère parfois comme de véritables « boîtes noires ». Une solution peut être de chercher à étudier au laboratoire la réaction visée, en tentant de s'approcher des conditions d'extrusion. Cependant, les études cinétiques sont généralement réalisées en conditions isothermes, à pression constante, et les conditions d'homogénéisation du matériau peuvent différer fortement de celles rencontrées en extrusion. C'est pourquoi, préférant nous affranchir de ce type d'essais en laboratoire, nous avons cherché à caler les paramètres d'ajustement de notre modèle en utilisant des données de procédé acquises au cours des essais d'extrusion réalisés au CVG. Cette méthode présente l'avantage d'offrir un bon compromis entre le caractère prédictif et la quantité d'essais à réaliser pour ajuster les paramètres du modèle. Afin de pouvoir évaluer le caractère prédictif de notre modèle, nous avons cherché à minimiser la quantité de données expérimentales nécessaires pour l'ajustement des paramètres. Le modèle d'extrusion réactive ainsi ajusté nous a permis de reproduire de façon tout à fait satisfaisante les résultats observés sur les réactions d'oxydation conduites au CVG dans le cadre du projet Synthons.

Si les travaux réalisés au cours de cette thèse se sont appuyés en particulier sur le cas de l'extrusion baxis corotative, les méthodes mises au point pourraient tout à fait être exploitées pour la modélisation et la simulation de procédés d'extrusion monaxis, ou baxis contrarotatives, parfois utilisés pour la mise en œuvre de procédés d'extrusion réactive.

L'intégration du modèle statique d'extrusion réactive dans le simulateur USIM PAC a permis de simplifier sa mise en œuvre en tirant parti des fonctionnalités d'USIM PAC (simulations en série, ajustement de paramètres). Compte tenu de la flexibilité dans les modèles de matière traités dans USIM PAC, nous n'avons pas rencontré d'obstacle majeur pour la description de l'évolution des propriétés du biopolymère, alors que le simulateur USIM PAC était initialement dédié à l'industrie minérale et aux procédés de traitement des déchets. La possibilité de décrire la matière suivant plusieurs critères nous a permis de calculer simultanément l'évolution de différentes classes de masses molaires du biopolymère ainsi que de sa composition chimique (teneurs en groupements carbonyles et carboxyles) au cours du traitement.

Les travaux réalisés au cours de cette thèse ont donc permis d'initier le développement d'un outil de simulation dédié à la transformation de matériaux issus des agro-ressources. Notre travail s'est concentré en grande partie sur l'opération d'extrusion réactive. L'enrichissement de cet outil nécessite à présent d'y intégrer d'autres modèles d'opérations unitaires. Dans cette perspective, nous avons intégré dans le logiciel USIM PAC un modèle de séchoir cylindre, équipement très répandu dans les agro-industries. Ceci nous a permis de tester d'une autre

manière l'adaptabilité de l'outil pour la simulation d'opérations unitaires complexes dans lesquelles les flux de chaleur et de matière sont couplés.

Cependant, étant donné qu'un modèle mathématique d'opération unitaire en génie des procédés est destiné à résoudre des problèmes industriels et que sa valeur est à la mesure de sa validation expérimentale, l'intégration d'autres modèles d'opérations unitaires nécessitera de s'appuyer sur des données expérimentales recueillies en conditions industrielles (ou sur pilotes), comme nous l'avons fait pour la réalisation de ce travail de thèse.

Valorisation scientifique

Publication dans revue internationale avec comité de lecture

Development and validation of a steady-state mathematical model for the physicochemical processing of biopolymers by reactive extrusion. M. A. De Ville d'Avray, A. Isambert, S. Brochot, P. Ferchaud. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*. 2010. Vol. 18. A61.

Congrès nationaux ou internationaux avec acte

2nd International Congress on Green Process Engineering, 14-17 June 2009, Venice, Italy. "Development of a modelling and simulation tool for physicochemical transformation processes of biopolymers by reactive extrusion". M. A. de Ville d'Avray, A. Isambert, S. Brochot, P. Ferchaud. (Poster)

12^{ème} Congrès de la Société Française de Génie des Procédés, 14-16 octobre 2009, Marseille, France. "Sensitivity study and experimental validation of a mathematical model for physicochemical transformations of biopolymers by reactive extrusion processes". M. A. de Ville d'Avray, A. Isambert, S. Brochot. (Présentation orale)

ESCAPE-20 - European Symposium on Computer Aided Process Engineering, 6-9 June 2010, Ischia, Naples, Italy. "Development of a global mathematical model for reactive extrusion processes in corotating twin screw extruders". M. A. de Ville d'Avray, A. Isambert, S. Brochot. (Poster)