



**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**

**ANNEXES**



## ***Table des annexes***

<b>1. Tableau de synthèse pour le modèle d'oxydation de biopolymères par extrusion réactive .....</b>	<b>5</b>
1.1    Modèle d'écoulement .....	5
1.2    Modèle thermique .....	7
1.3    Modèle rhéo-cinétique (cas de l'oxydation).....	8
<b>2. Modèle réactionnel pour la réticulation de polysaccharides par extrusion réactive</b>	<b>11</b>
2.1    Introduction .....	11
2.2    Modélisation de la réaction de réticulation par la méthode des moments doubles ..	12
2.3    Nomenclature .....	16
2.4    Références bibliographiques .....	16
<b>3. Modèle dynamique pour les procédés d'extrusion bivis corotative.....</b>	<b>19</b>
<b>4. Description des extrudeuses utilisées au CVG.....</b>	<b>21</b>
4.1    Extrudeuse CLEXTRAL BC 21.....	21
4.2    Extrudeuse CLEXTRAL Evolum 32 .....	22
<b>5. Modélisation et simulation d'une opération unitaire de séchage dans USIM PAC.</b>	<b>25</b>
5.1    Introduction .....	25
5.2    Principes fondamentaux du séchage .....	25
5.2.1    Propriétés de l'air humide.....	26
5.2.2    Caractérisation de l'état d'hydratation d'un produit.....	28
5.2.3    Modes de séchage : par entraînement ou par ébullition .....	30
5.3    Modèle de séchoir cylindre .....	31
5.3.1    Introduction .....	31
5.3.2    Elément de volume considéré pour la modélisation.....	32
5.3.3    Modélisation du transfert de matière .....	33
5.3.4    Modélisation des transferts de chaleur.....	35
5.3.5    Intégration du modèle de séchoir cylindre dans USIM PAC.....	36

5.4	Nomenclature .....	40
5.5	Référence bibliographiques.....	42

# 1. Tableau de synthèse pour le modèle d'oxydation de biopolymères par extrusion réactive

## 1.1 Modèle d'écoulement

Hypothèses :

- Aucun jeu entre les vis et le fourreau ;
- Contact permanent entre les vis pendant leur rotation ;
- Fourreau en rotation autour des vis fixes ;
- Ecoulement unidirectionnel suivant l'axe du chenal (écoulement de Poiseuille plan pour lequel le plan supérieur est en translation) décomposé en un débit de cisaillement (ou pompage) et un débit de contre-pression (ou reflux) ;
- Masse volumique du matériau ( $\rho$ ) constante ;
- Ecoulement représenté par une cascade de  $n$  réacteurs continus parfaitement agités avec reflux ;
- Système en régime stationnaire ;
- Débit net entre 2 réacteurs successifs égal au débit d'alimentation  $F_0$  ;
- Réacteur entièrement rempli si et seulement si sa pression est supérieure à la pression atmosphérique  $P_0$ .

Paramètres d'entrée :

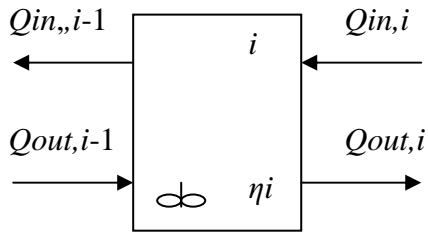
Définition		Nom	Unité	
Vitesse de rotation des vis		$N$	$s^{-1}$	
Débit d'alimentation		$F_0$	$kg.h^{-1}$	
Rayon extérieur des vis		$R_e$	m	
Entraxe		$E$	m	
Pour chaque élément	Nombre de filets	$n_f$	-	
	Longueur axiale	$L$	m	
	Vis classiques	Pas de vis	$B$	m
	Malaxeurs	Angle de décalage (malaxeurs)	$\alpha_d$	rad
		Epaisseur d'un disque	$e_m$	m
		Coefficients de partage amont/aval	$x_{am}, x_{av}$	-

Paramètres calculés :

Définition		Nom	Unité	Expression	
Diamètre extérieur des vis		$D_e$	m	$2R_e$	
Angle que fait le filet avec un plan perpendiculaire à l'axe des vis (rad)		$\phi$	rad	$\arctan\left(\frac{B}{2\pi R_e}\right)$	
Angle d'interpénétration des vis		$\psi$	rad	$\arccos\left(\frac{E}{2R_e}\right)$	
Angle définissant l'épaisseur du filet dans un plan perpendiculaire à l'axe des vis		$\alpha_f$	rad	$\frac{\pi}{n} - 2\psi$	
Epaisseur du filet de vis		$e$	m	$\alpha_f R_e \sin \phi$	
Largeur du chenal de vis		$W$	m	$\frac{B \cos \phi}{n_f} - e$	
Profondeur du chenal de vis		$H$	m	$2R_e - E$	
Nombre de chenaux de vis parallèles indépendants		$m$	-	Si $\alpha_f$ petit : $2n_f - 1$ Sinon : $2n_f - 1 + \frac{\alpha_f n_f}{\pi}$	
Section transversale du fourreau		$S_f$	m <sup>2</sup>	$2(\pi - \psi)R_e^2 + ER_e \sin \psi$	
Section transversale d'une vis		$S_v$	m <sup>2</sup>	$n_f(\psi E^2 - ER_e \sin \psi) + \frac{n_f \alpha_f}{2} [R_e^2 + (E - R_e)^2]$	
Section libre occupée par le matériau		$S_l$	m <sup>2</sup>	$S_f - 2S_v$	
Volume libre		$V$	m <sup>3</sup>	$LS_l$	
Longueur de chenal de vis « déroulé »		$L_z$	m	$\frac{L}{\sin \phi}$	
Paramètre géométrique pour le débit de cisaillement		$K_d$	-	$\frac{\pi R_e \cos \phi \sin \phi}{L}$	
Paramètre géométrique pour le débit de reflux		$K_r$	-	$\frac{mWH^3 \sin \phi}{12L}$	
Paramètre géométrique pour le débit de Poiseuille au niveau des jonctions vis directe/vis inverse		$K_p$	-	$\frac{(W - e)H^3}{24\psi R_e}$	
Débits de cisaillement réacteur $i$	Aval	Pas direct	$F_{d,i}$	m <sup>3</sup> .s <sup>-1</sup>	$K_{d,i} N y_i V_i$
		Malaxeur	$F_{d,i}^{av}$	m <sup>3</sup> .s <sup>-1</sup>	$x_{av,i} K_{d,i} N y_i V_i$
	Amont	Malaxeur	$F_{d,i}^{am}$	m <sup>3</sup> .s <sup>-1</sup>	$x_{am,i} K_{d,i} N y_i V_i$
		Pas inverse	$F_{d,i}$	m <sup>3</sup> .s <sup>-1</sup>	$K_{d,i} N y_i V_i$
Débits de reflux réacteur $i$	Aval	Malaxeur	$F_{r,i}^{av}$	m <sup>3</sup> .s <sup>-1</sup>	$x_{am,i} \frac{K_{r,i}}{\eta_i} (P_i - P_{i+1})$
		Pas inverse	$F_{r,i}$	m <sup>3</sup> .s <sup>-1</sup>	$\frac{K_{r,i}}{\eta_i} (P_i - P_{i+1})$
	Amont	Malaxeur	$F_{r,i}^{am}$	m <sup>3</sup> .s <sup>-1</sup>	$x_{av,i} \frac{K_{r,i}}{\eta_i} (P_i - P_{i-1})$
		Pas direct	$F_{r,i}$	m <sup>3</sup> .s <sup>-1</sup>	$\frac{K_{r,i}}{\eta_i} (P_i - P_{i-1})$

Variables calculées :  $y_i$ =taux de remplissage,  $P_i$ =pression (Pa)

Variable initialisée :  $\eta_i$ =viscosité (Pa.s)



Type d'élément représenté par le réacteur $i$	Débit total sortant du réacteur $i$ ( $Q_{out,i}$ )	Type d'élément représenté par le réacteur $i+1$	Débit total entrant dans le réacteur $i$ ( $Q_{in,i}$ )
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	$Q_{in,i} = F_{d,i+1} + F_{p,i+1}$
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	$Q_{in,i} = 0$

## 1.2 Modèle thermique

Hypothèses :

- Aucun terme lié aux réactions ;
- Propriétés thermiques du matériau constantes.

Paramètres d'entrée :

Définition	Nom	Unité
Capacité calorifique	$C_p$	$J.kg^{-1}.K^{-1}$
Conductivité thermique	$\lambda$	$W.m^{-1}.K^{-1}$
Température de régulation du fourreau	$T_f$	K

Paramètres calculés :

Définition	Nom	Unité	Expression
Surface de contact fourreau/matière	$S_{fm}$	$m^2$	$\frac{V}{L}$
Coefficient de transfert de chaleur fourreau/matière	$U_f$	$W.m^{-2}.K^{-1}$	$0.69 \frac{\lambda}{R_e} \left[ \frac{R_e^2 N \rho}{\eta_i} \right]^{0.28} \left[ \frac{C_p \eta_i}{\lambda} \right]^{0.33}$
Diamètre équivalent du circuit bivis	$D_{eq}$	m	$\frac{2}{\pi} (\pi D_e - \sqrt{2 D_e H})$
Vitesse de cisaillement dans le chenal	$\dot{\gamma}$	$s^{-1}$	$\frac{\pi D_{eq} N}{H}$
Puissance générée par dissipation visqueuse dans le réacteur $i$	$q_i^{cis}$	W	$y_i \eta_i \dot{\gamma}^2 V_i$

Bilan énergétique dans le réacteur  $i$  :

$$0 = \rho Q_{out,i-1} C_p (T_{i-1} - T_i) + \rho Q_{in,i} C_p (T_{i+1} - T_i) + U_f y_i S_{fm} (T_i^f - T_i) + y_i q_i^{cis}$$

Puissance générée par dissipation visqueuse :

$$q_i^{cis} = y_i \eta_i \dot{\gamma}^2 V$$

avec  $\eta_i$  = viscosité dans le réacteur  $i$  (cf. Modèle rhéo-cinétique)

### 1.3 Modèle rhéo-cinétique (cas de l'oxydation)

Hypothèses :

- Transformation chimique du matériau modélisée par les 3 réactions suivantes :

Réaction	Equation	Constante de vitesse apparente
1/ Oxydation dépolymérisante	$P(x) + Y \xrightarrow{k_1} P(x') + P(x - x')$	$k_1(x) = \kappa_1 x$
2/ Fonctionnalisation	$P(x) + Y \xrightarrow{k_2} P(x)$	$k_2(x) = \kappa_2 x$
3/ Dégradation thermomécanique	$P(x) \xrightarrow{k_3} P(x') + P(x - x')$	$k_3(x) = \kappa_{30} x (\dot{\gamma})^\zeta$

$x$ =masse molaire,  $P(x)$ =polymère de masse molaire  $x$ ,  $Y$ =oxydant

- Conservation de la masse totale de polymère.



Paramètres d'entrée :

Définition	Nom	Unité
Facteur préexponentiel pour la constante de vitesse de la réaction 1	$\kappa_1$	$\text{m}^3.\text{kg}^{-1}.\text{s}^{-1}$
Facteur préexponentiel pour la constante de vitesse de la réaction 2	$\kappa_2$	$\text{m}^3.\text{kg}^{-1}.\text{s}^{-1}$
Facteur préexponentiel pour la constante de vitesse de la réaction 3	$k_{30}$	$\text{mol}.\text{kg}^{-1}.\text{s}^{\zeta-1}$
Paramètre donnant la relation entre la constante de vitesse $k_3$ et la vitesse de cisaillement	$\zeta$	-
Paramètre préexponentiel de la loi de viscosité	$K$	-
Paramètre de la loi de viscosité en fonction de la masse molaire	$\alpha$	-
Paramètre de la loi de viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement	$\beta$	-

Paramètres calculés :

Définition	Nom	Unité
Moment d'ordre 0 de la distribution des masses molaires dans un réacteur $i$	$p_i^{(0)}$	$\text{mol}.\text{m}^{-3}$
Moment d'ordre 2 de la distribution des masses molaires dans un réacteur $i$	$p_i^{(2)}$	$\text{kg}^2.\text{m}^{-3}.\text{mol}^{-1}$
Teneur en oxydant dans un réacteur $i$	$c_{ox,i}$	$\text{mol}.\text{m}^{-3}$

Equation de bilan de population :

$$\begin{aligned} \frac{\partial p_i(x,t)}{\partial t} = & -k_1(x)c_{ox,i}(t)p_i(x,t) + 2\int_x^\infty k_1(x')c_{ox,i}(t)\Omega(x,x')p_i(x',t)dx' \\ & - k_3(x)p_i(x,t) + 2\int_x^\infty k_3(x')\Omega(x,x')p_i(x',t)dx' \\ & + \frac{1}{y_i V_i} [Q_{out,i-1}p_{i-1}(x,t) + Q_{in,i}p_{i+1}(x,t) - (Q_{out,i} + Q_{in,i-1})p_i(x,t)] \end{aligned}$$

Equation des moments en régime stationnaire :

$$\begin{aligned} 0 = & -\kappa_1 c_{ox,i} p_i^{(n+1)} + 2Z_{n0} \kappa_1 c_{ox,i} p_i^{(n+1)} - \kappa_3 p_i^{(n+1)} + 2Z_{n\infty} \kappa_3 p_i^{(n+1)} \\ & + \frac{1}{y_i V_i} [Q_{out,i-1} p_i^{(n)} + Q_{in,i} p_{i+1}^{(n)} - (Q_{out,i} + Q_{in,i-1}) p_i^{(n)}] \end{aligned}$$

Pour  $n=0$  :

$$0 = \kappa_1 c_{ox,i} p_{ini}^{(1)} + \kappa_3 p_{ini}^{(1)} + \frac{1}{y_i V_i} [Q_{out,i-1} p_{i-1}^{(0)} + Q_{in,i} p_{i+1}^{(0)} - (Q_{out,i} + Q_{in,i-1}) p_i^{(0)}]$$

Pour  $n=2$  :

$$0 = -\frac{1}{3} \kappa_1 c_{ox,i} p_i^{(3)} - \frac{1}{2} \kappa_3 p_i^{(3)} + \frac{1}{y_i V_i} [Q_{out,i-1} p_{i-1}^{(2)} + Q_{in,i} p_{i+1}^{(2)} - (Q_{out,i} + Q_{in,i-1}) p_i^{(2)}]$$

Relation entre le moment d'ordre 3 et les moments d'ordres inférieurs :

$$p^{(3)} = p^{(0)} \left( \frac{p^{(2)}}{p^{(1)}} \right)^3$$

Bilan matière en oxydant en régime stationnaire :

$$0 = -c_{ox,i} (k_4 + \kappa_1 p_i^{(1)} + \kappa_2 p_i^{(1)}) + \frac{1}{y_i V_i} [Q_{out,i-1} c_{ox,i-1} + Q_{in,i} c_{ox,i+1} - (Q_{out,i} + Q_{in,i-1}) c_{ox,i}]$$

Loi de viscosité :

$$\eta_i = K \left( \frac{p^{(2)}}{p^{(1)}} \right)^\alpha (\dot{\gamma})^\beta$$

## ***2. Modèle réactionnel pour la réticulation de polysaccharides par extrusion réactive***

### ***2.1 Introduction***

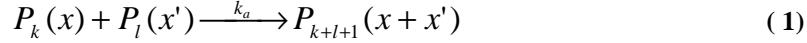
Parmi les réactions explorées au CVG dans le cadre du projet Synthons figurent les réticulations de divers polysaccharides (amidon, pectines, gomme de guar) par extrusion réactive, dans le but de produire des hydrogels réticulés. Bien que les essais menés en laboratoire par le CVG aient permis d'obtenir des résultats prometteurs, la transposition du procédé en conditions d'extrusion n'a malheureusement pas pu être réalisée avant l'achèvement de ce travail de thèse. Par conséquent, nous n'avons pas pu réaliser le même travail que pour les réactions d'oxydation (développement d'un modèle - validation expérimentale). Cependant, il nous semble que les méthodes de modélisation utilisées dans le cas des réactions d'oxydation pourraient être exploitées avec profit dans le cas des réactions de réticulation.

La réticulation consiste à créer des pontages inter- ou intramoléculaires entre les molécules de polysaccharides à l'aide d'un agent réticulant. Un polymère réticulé comporte une structure de réseau tridimensionnel. Le mécanisme des réactions de réticulation de polysaccharides n'est pas clairement élucidé. Lack et al. (2007) ont proposé un mécanisme réactionnel pour la réticulation de polysaccharides à l'aide de TMPS (trimétaphosphate de sodium) en prenant comme polysaccharide modèle le méthyl  $\alpha$ -D-glucopyranoside, mais leur étude porte sur des réactions en solution et non sur des systèmes concentrés de polymères. Les conditions de l'étude sont bien éloignées de celles que l'on peut trouver en extrusion réactive.

Lors d'une réaction de réticulation, le matériau traité se caractérise à la fois par la distribution des masses molaires des macromolécules qui le constituent et par le nombre de nœuds de réticulation de chaque entité macromoléculaire. Afin de décrire simultanément l'évolution des masses molaires des entités macromoléculaires et du nombre de nœuds de réticulation, nous proposons d'utiliser des équations de bilans de population et d'y appliquer la méthode des moments doubles comme proposé par Li et McCoy (2004).

## 2.2 Modélisation de la réaction de réticulation par la méthode des moments doubles

Au cours d'un processus de réticulation, lorsqu'une chaîne de polymère  $P_k(x)$  de masse  $x$  comportant  $k$  nœuds de réticulation réagit avec une chaîne de masse  $x'$  comportant  $l$  nœuds de réticulation, il se forme une macromolécule de masse  $(x+x')$  comportant  $k+l+1$  nœuds de réticulation.



La constante de vitesse de cette réaction, notée  $k_a$ , est potentiellement fonction de la masse molaire :

$$k_a(x, x') = \kappa_a (xx')^\lambda \quad (2)$$

Le cas  $\lambda=0$  correspond à une situation dans laquelle la vitesse de la réaction de réticulation serait indépendante de la taille des molécules impliquées. Le cas  $\lambda=1$  correspond à une relation de proportionnalité entre le nombre de sites possibles pour l'établissement de nœuds de réticulation et la masse des macromolécules.

Soit  $i$  un réacteur continu parfaitement agité du modèle global d'extrusion réactive proposé dans ce travail de thèse. Soit  $p_{k,i}(x)$  la concentration en chaînes de polymère de masse  $x$  comportant  $k$  nœuds de réticulation dans le réacteur  $i$ .

L'équation du bilan de population dans le réacteur  $i$  s'établit ainsi :

$$\begin{aligned} \frac{\partial p_{k,i}(x,t)}{\partial t} = & -2p_{k,i}(x) \sum_{l=0}^{\infty} \int_0^{\infty} k_a p_{l,i}(x') dx' + \sum_{l=0}^{k-1} \int_0^x k_a p_{l,i}(x-x') p_{k-l-1,i}(x') dx' \\ & + \frac{Q_{out,i-1}}{y_i V_i} p_{k,i-1}(x) + \frac{Q_{in,i}}{y_i V_i} p_{k,i+1}(x) - \frac{Q_{in,i-1} + Q_{out,i}}{y_i V_i} p_{k,i}(x) \end{aligned} \quad (3)$$

où  $Q_{out,i-1}$  ( $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ) est le débit volumique entrant provenant du réacteur  $i-1$ ,  $Q_{in,i}$  ( $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ) est le débit volumique entrant provenant du réacteur  $i+1$ ,  $Q_{in,i-1}$  ( $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ) est le débit volumique sortant vers le réacteur  $i-1$ ,  $Q_{out,i}$  ( $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ) est le débit volumique sortant vers le réacteur  $i+1$ ,  $y_i$  (-) est le taux de remplissage du réacteur  $i$  et  $V_i$  ( $\text{m}^3$ ) est le volume libre du réacteur  $i$ .

Le premier terme à droite de l'égalité correspond au terme de disparition, le deuxième au terme d'apparition et les trois derniers termes aux entrées et sorties de matière. Lorsque deux entité macromoléculaires sont réunies grâce à un nœud de réticulation, elles n'en forment plus qu'une, d'où les coefficients stœchiométriques 2 et 1 pour les termes de disparition et d'apparition respectivement.

En régime permanent, l'équation ( 3) s'écrit ainsi :

$$0 = -2\kappa_a x^\lambda p_{k,i}(x) \sum_{l=0}^{\infty} \int_0^{\infty} (x')^\lambda p_{l,i}(x') dx' + \kappa_a \sum_{l=0}^{k-1} \int_0^x (x')^\lambda (x-x')^\lambda p_{l,i}(x-x') p_{k-l-1,i}(x') dx' \\ + \frac{Q_{out,i-1}}{y_i V_i} p_{k,i-1}(x) + \frac{Q_{in,i}}{y_i V_i} p_{k,i+1}(x) - \frac{Q_{in,i-1} + Q_{out,i}}{y_i V_i} p_{k,i}(x) \quad (4)$$

Le moment d'ordre  $n$  par rapport à la masse molaire dans le réacteur  $i$  est défini par :

$$p_{k,i}^{(n)} = \int_{x=0}^{\infty} x^n p_{k,i}(x) dx \quad (5)$$

Le moment d'ordre  $m$  par rapport à la quantité de nœuds de réticulation est défini par :

$$p_i^{[m]}(x) = \sum_{k=0}^{\infty} k^m p_{k,i}(x) \quad (6)$$

On définit également le moment double  $p_i^{[m](n)}$  :

$$p_i^{[m](n)} = \sum_{k=0}^{\infty} k^m \int_{x=0}^{\infty} x^n p_{k,i}(x) dx \quad (7)$$

Le Tableau 1 présente les principales grandeurs caractéristiques du polymère réticulé, obtenues à partir des premiers moments doubles.

En appliquant l'opération des moments doubles par rapport à la masse et à la quantité de nœuds de réticulation à l'équation ( 4) on obtient l'équation suivante :

$$0 = -2\kappa_a p_i^{[m](n+\lambda)} p_i^{[0](\lambda)} + \kappa_a \sum_{k=0}^{\infty} k^m \times \sum_{l=0}^{k-1} \sum_{q=0}^n C_n^q p_{l,i}^{(n+\lambda-q)} p_{k-l-1,i}^{(q+\lambda)} \\ + \frac{Q_{out,i-1}}{y_i V_i} p_{i-1}^{[m](n)} + \frac{Q_{in,i}}{y_i V_i} p_{i+1}^{[m](n)} - \frac{Q_{in,i-1} + Q_{out,i}}{y_i V_i} p_i^{[m](n)} \quad (8)$$

Ce qui équivaut à :

$$0 = -2\kappa_a p_i^{[m](n+\lambda)} p_i^{[0](\lambda)} + \kappa_a \sum_{q=0}^n C_n^q \sum_{d=0}^m C_m^d \sum_{\alpha=0}^d C_d^\alpha p_i^{[\alpha](\lambda+q)} p_i^{[m-d](\lambda+n-q)} \\ + \frac{Q_{out,i-1}}{y_i V_i} p_{i-1}^{[m](n)} + \frac{Q_{in,i}}{y_i V_i} p_{i+1}^{[m](n)} - \frac{Q_{in,i-1} + Q_{out,i}}{y_i V_i} p_i^{[m](n)} \quad (9)$$

**Tableau 1. Principales grandeurs caractéristiques du matériau obtenues à partir des moments**

<b>Définition</b>	<b>Valeur</b>
Concentration molaire en polymère	$p^{[0](0)}$
Concentration massique en polymère	$p^{[0](1)}$
Quantité de nœuds de réticulation par unité de volume	$p^{[1](0)}$
Masse molaire moyenne en nombre	$\frac{p^{[0](1)}}{p^{[0](0)}}$
Masse molaire moyenne en poids	$\frac{p^{[0](2)}}{p^{[0](1)}}$
Variance de la distribution des masses molaires	$\frac{p^{[0](2)}}{p^{[0](0)}} - \left( \frac{p^{[0](1)}}{p^{[0](0)}} \right)^2$
Nombre moyen de nœuds de réticulation par molécule	$\frac{p^{[1](0)}}{p^{[0](0)}}$

Les moments que nous avons besoin de calculer dans notre modèle pour décrire l'évolution des propriétés de matériau au cours du traitement sont  $p^{[0](0)}$ ,  $p^{[0](2)}$  et  $p^{[1](0)}$ . En effet, le moment  $p^{[0](1)}$ , qui correspond à la concentration massique en polymère, peut être considéré comme constant.

Dans le cas où  $\lambda=1$  nous obtenons à partir de l'équation (9) pour  $m=0$  et  $n=0$  :

$$0 = -\kappa_a (p_i^{[0](1)})^2 + \frac{Q_{out,i-1}}{y_i V_i} p_{i-1}^{[0](0)} + \frac{Q_{in,i}}{y_i V_i} p_{i+1}^{[0](0)} - \frac{Q_{in,i-1} + Q_{out,i}}{y_i V_i} p_i^{[0](0)} \quad (10)$$

Avec  $m=0$  et  $n=2$  nous obtenons :

$$0 = 2\kappa_a (p_i^{[0](2)})^2 + \frac{Q_{out,i-1}}{y_i V_i} p_{i-1}^{[0](2)} + \frac{Q_{in,i}}{y_i V_i} p_{i+1}^{[0](2)} - \frac{Q_{in,i-1} + Q_{out,i}}{y_i V_i} p_i^{[0](2)} \quad (11)$$

Avec  $m=1$  et  $n=0$  nous obtenons :

$$0 = \kappa_a (p_i^{[0](1)})^2 + \frac{Q_{out,i-1}}{y_i V_i} p_{i-1}^{[1](0)} + \frac{Q_{in,i}}{y_i V_i} p_{i+1}^{[1](0)} - \frac{Q_{in,i-1} + Q_{out,i}}{y_i V_i} p_i^{[1](0)} \quad (12)$$

En posant :

$$X = \{x_1, \dots, x_{3n}\} = \{p_1^{[0](0)}, \dots, p_i^{[0](0)}, \dots, p_n^{[0](0)}, p_1^{[0](2)}, \dots, p_i^{[0](2)}, \dots, p_n^{[0](2)}, p_1^{[1](0)}, \dots, p_i^{[1](0)}, \dots, p_n^{[1](0)}\},$$

le système à résoudre est le suivant :

$$\left\{ \begin{array}{l} 0 = -\frac{Q_{out,1}}{y_1 V_1} x_1 + \frac{Q_{in,1}}{y_1 V_1} x_2 + \frac{F_0}{y_1 V_1} p_{ini}^{[0](0)} - \kappa_a (p_{ini}^{[0](1)})^2 \\ \forall i \in \{2, \dots, n-1\}, 0 = \frac{Q_{out,i-1}}{y_i V_i} x_{i-1} - \frac{Q_{in,i-1} + Q_{out,i}}{y_i V_i} x_i + \frac{Q_{in,i}}{y_i V_i} x_{i+1} - \kappa_a (p_{ini}^{[0](1)})^2 \\ 0 = \frac{Q_{out,n-1}}{y_n V_n} x_{n-1} - \frac{Q_{in,n-1} + Q_{out,n}}{y_n V_n} x_n - \kappa_a (p_{ini}^{[0](1)})^2 \\ 0 = \frac{F_0}{y_1 V_1} p_{ini}^{[0](2)} + 2\kappa_a x_{n+1}^2 - \frac{Q_{out,1}}{y_1 V_1} x_{n+1} + \frac{Q_{in,1}}{y_1 V_1} x_{n+2} \\ \forall i \in \{2, \dots, n-1\}, 0 = \frac{Q_{out,i-1}}{y_i V_i} x_{n+i-1} + 2\kappa_a x_{n+i}^2 - \frac{Q_{in,i-1} + Q_{out,i}}{y_i V_i} x_{n+i} + \frac{Q_{in,i}}{y_i V_i} x_{n+i+1} \\ 0 = \frac{Q_{out,n-1}}{y_n V_n} x_{2n-1} + 2\kappa_a x_{2n}^2 - \frac{Q_{in,n-1} + Q_{out,n}}{y_n V_n} x_{2n} \\ 0 = -\frac{Q_{out,1}}{y_1 V_1} x_{2n+1} + \frac{Q_{in,1}}{y_1 V_1} x_{2n+2} + \kappa_a (p_{ini}^{[0](1)})^2 + \frac{F_0}{y_1 V_1} p_{ini}^{[1](0)} \\ \forall i \in \{2, \dots, n-1\}, 0 = \frac{Q_{out,i-1}}{y_i V_i} x_{2n+i-1} - \frac{Q_{in,i-1} + Q_{out,i}}{y_i V_i} x_{2n+i} + \frac{Q_{in,i}}{y_i V_i} x_{2n+i+1} + \kappa_a (p_{ini}^{[0](1)})^2 \\ 0 = \frac{Q_{out,n-1}}{y_n V_n} x_{3n-1} - \frac{Q_{in,n-1} + Q_{out,n}}{y_n V_n} x_{3n} + \kappa_a (p_{ini}^{[0](1)})^2 \end{array} \right. \quad (13)$$

Intégré dans le modèle global d'extrusion réactive, ce modèle réactionnel permet de décrire une évolution théorique de la distribution des masses molaires et du taux de réticulation le long des vis.

Nous n'avons ici pris en compte qu'une seule réaction irréversible : la réticulation. Le modèle pourrait bien sûr être modifié en y intégrant un caractère réversible, afin de représenter une éventuelle scission des agrégats formés sous l'effet de la chaleur et des contraintes mécaniques propres au procédé d'extrusion. Cependant, faute de connaissance disponible sur le sujet, un certain nombre de questions restent ouvertes : les éventuelles scissions de chaînes ont-elles lieu au niveau des nœuds de réticulation ou peut-il y avoir des scissions en-dehors des nœuds ? La probabilité de l'occurrence d'une scission de chaîne au sein d'une entité macromoléculaire dépend-elle du taux de réticulation de celle-ci ?

Il serait intéressant de pouvoir mettre au point un modèle complet et une méthode de validation expérimentale à partir de données recueillies sur une extrudeuse pilote, comme nous l'avons fait pour les réactions d'oxydation.

### 2.3 Nomenclature

$k_a$	Constante de vitesse de la réaction de réticulation
$p_{k,i}(x)$	Concentration molaire en chaînes de masse $x$ comportant $k$ nœuds de réticulation dans le réacteur $i$ ( $\text{mol.m}^{-3}$ )
$p_{k,i}^{(n)}$	Moment d'ordre $n$ par rapport à la masse molaire dans le réacteur $i$
$p_i^{[m]}(x)$	Moment d'ordre $m$ par rapport à la quantité de nœuds de réticulation dans le réacteur $i$ pour les chaînes de masse $x$
$Q_{out,i-1}$	Débit volumique entrant dans le réacteur $i$ et provenant du réacteur $i-1$ ( $\text{m}^3.\text{s}^{-1}$ )
$Q_{in,i}$	Débit volumique entrant dans le réacteur $i$ et provenant du réacteur $i+1$ ( $\text{m}^3.\text{s}^{-1}$ )
$Q_{in,i-1}$	Débit volumique sortant du réacteur $i$ vers le réacteur $i-1$ ( $\text{m}^3.\text{s}^{-1}$ )
$Q_{out,i}$	Débit volumique sortant du réacteur $i$ vers le réacteur $i+1$ ( $\text{m}^3.\text{s}^{-1}$ )
$x$	Masse molaire ( $\text{g.mol}^{-1}$ )
$y_i$	Taux de remplissage du réacteur $i$ (-)
$V_i$	Volume libre du réacteur $i$ ( $\text{m}^3$ )

#### Caractères grecs

$\kappa_a$	Constante de vitesse indépendante de la masse pour la réaction de réticulation
$\lambda$	Puissance de la constante de vitesse de la réaction de réticulation

### 2.4 Références bibliographiques

Lack, S., V. Dulong, L. Picton, D. Le Cerf, E. Condamine. 2007. High-resolution nuclear magnetic resonance spectroscopy studies of polysaccharides crosslinked by sodium



trimetaphosphate : a proposal for the reaction mechanism. *Carbohydrate Research*. 342. 7. pp 943-953.

Li, R., B. J. McCoy. 2004. Crosslinking kinetics : partitioning according to number of crosslinks. *Macromolecular Theory and Simulation*. 13. pp 203-218.



### ***3. Modèle dynamique pour les procédés d'extrusion bivis corotative***

Dans le cadre de nos recherches, nous avons été amenés à analyser les différentes approches possibles pour la modélisation des procédés d'extrusion réactive. Cette étude nous a conduits à explorer le potentiel de l'approche sur laquelle repose le modèle dynamique d'extrusion réactive proposé par Choulak (2004)<sup>1</sup>. Afin de mieux maîtriser cette approche, nous avons été amenés, durant la première phase de nos travaux, à mettre en œuvre le modèle dynamique de Choulak (2004). Nous avons pour cela utilisé un modèle non réactif que nous avons codé dans le logiciel de calcul Scilab<sup>2</sup>.

Les simulations ont été réalisées en considérant un remplissage initial nul, pour différents profils de vis, débits d'alimentation et vitesses de rotation. Les simulations permettent de décrire le mécanisme de remplissage de l'extrudeuse en fonction du temps. Au bout d'un temps de simulation suffisamment important, le taux de remplissage, les débits circulant entre les réacteurs et la température atteignent une valeur asymptotique, qui correspond à la valeur obtenue directement avec le modèle statique que nous avons utilisé dans la suite de nos travaux.

Etant donné que notre objectif était de proposer un modèle en régime permanent, destiné plus à l'optimisation et au dimensionnement d'équipement qu'au contrôle, nous avons par la suite travaillé uniquement avec le modèle statique que nous avons intégré dans le logiciel USIM PAC. C'est en utilisant ce modèle statique que nous avons proposé une description de l'écoulement propre aux éléments de type malaxeur, permettant de décrire la moindre capacité de convoyage de ces éléments et la subdivision amont/aval du débit de cisaillement suivant l'angle de décalage des disques malaxeurs.

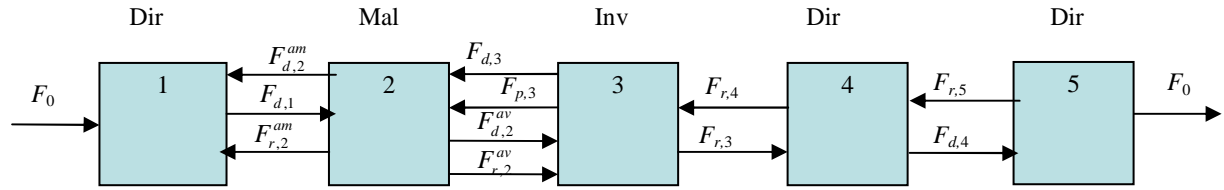
Le modèle d'écoulement ainsi modifié, bien qu'il ait été utilisé en régime permanent pour les simulations réalisées dans le cadre de cette thèse, pourrait être utilisé en simulation dynamique dans la continuité des travaux de Choulak (2004).

---

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

<sup>2</sup> Scilab est un logiciel libre de calcul numérique développé depuis 1990 par des chercheurs de l'INRIA (Institut national de recherche en informatique et en automatique) et l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, et par le consortium Scilab depuis 2003. La syntaxe et les fonctionnalités offertes par Scilab sont similaires à celles de Matlab.

A titre d'exemple, considérons le modèle d'écoulement représenté sur la Figure 1, comportant un élément à pas inverse précédé d'un élément malaxeur.



**Figure 1. Exemple de modèle d'écoulement pour une extrudeuse bivi corotative (Dir=élément de vis à pas direct ; Mal=bloc malaxeur ; Inv=élément de vis à pas inverse)**

Le bilan matière pour l'ensemble des réacteurs de ce modèle en régime transitoire s'établit ainsi :

$$\left\{ \begin{array}{l} V_1 \frac{dy_1}{dt} = F_0 - F_{d,1} + F_{d,2}^{am} + F_{r,2}^{am} \\ V_2 \frac{dy_2}{dt} = F_{d,1} + F_{d,3} + F_{p,3} - F_{d,2}^{am} - F_{r,2}^{am} - F_{d,2}^{av} - F_{r,2}^{av} \\ V_3 \frac{dy_3}{dt} = F_{d,2}^{av} + F_{r,2}^{av} + F_{r,4} - F_{d,3} - F_{p,3} - F_{r,3} \\ V_4 \frac{dy_4}{dt} = F_{r,3} + F_{r,5} - F_{r,4} - F_{d,4} \\ V_5 \frac{dy_5}{dt} = F_{d,4} - F_{r,5} - F_0 \end{array} \right.$$

En utilisant les expressions des différents débits présentées dans le second chapitre du mémoire, ce système d'équations peut être résolu en utilisant les méthodes numériques proposées par Choulak (2004).

## 4. Description des extrudeuses utilisées au CVG

Deux extrudeuses ont été utilisées pour les essais d'oxydation réalisés au CVG : une extrudeuse CLEXTRAL BC21 et une extrudeuse CLEXTRAL Evolum 32 (EV32).

### 4.1 Extrudeuse CLEXTRAL BC 21

L'extrudeuse CLEXTRAL BC21 comporte un fourreau de 900 mm de longueur (L) dont le diamètre interne (D) est de 25 mm, ce qui offre un rapport L/D de 36. L'entraxe est de 21 mm.

Le fourreau est composé de neuf modules de 100 mm chacun, pouvant être chauffés de manière indépendante jusqu'à 250°C, excepté le premier qui ne comporte pas d'élément chauffant. Le moteur peut délivrer une puissance maximum de 9 kW, permettant d'entraîner la rotation des arbres jusqu'à une vitesse de 680 tr/min et d'assurer un débit matière jusqu'à 100 kg/h.

4.1.1.1.1.1.1 L'extrudeuse est équipée en sortie d'un bloc convergent (Figure 4) sur lequel est fixée une filière (Figure 2, Figure 3). Le volume libre de la filière est de 22.5 ml et celui du bloc convergent est de 5 ml. Ces volumes libres ont été vérifiés expérimentalement en mesurant les volumes de liquide pouvant être contenus dans la filière et le bloc convergent.

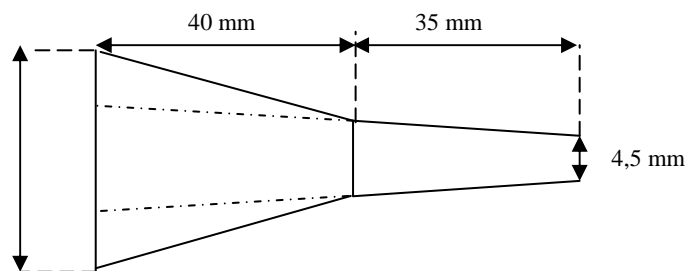
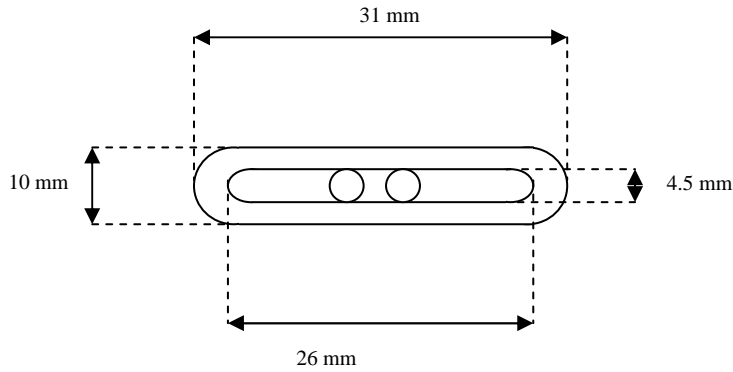
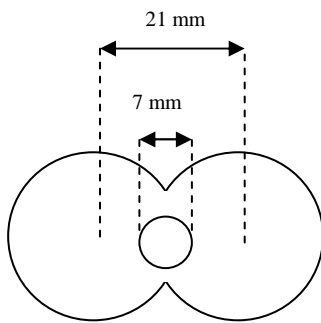


Figure 2. Ensemble convergent/filière vu de profil



**Figure 3. Filière vue de face**

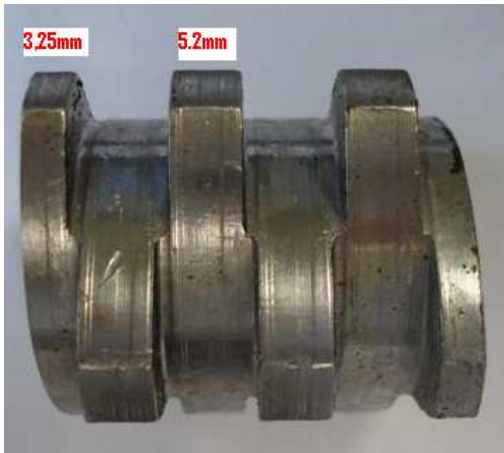


**Figure 4. Convergent, vue de face**

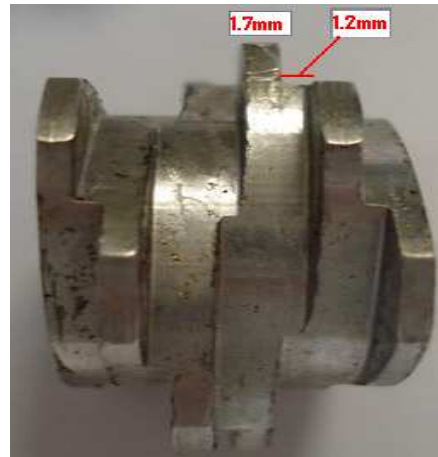
## **4.2 Extrudeuse CLEXTRAL Evolum 32**

L'extrudeuse CLEXTRAL EV32 comporte un fourreau de 1536 mm de longueur (L) dont le diamètre interne (D) est de 32 mm, ce qui représente un rapport L/D de 48. L'entraxe est de 26 mm. Le fourreau est composé de 13 modules pouvant être réglés de manière indépendante.

Le pas de vis des éléments à pas direct est égal à leur longueur. Les éléments malaxeurs sont des blocs de disques malaxeurs déjà assemblés (Figure 5).



(a)



(b)

Figure 5. Eléments malaxeurs (a) blocs malaxeurs de longueur 1D (32 mm) ; (b) : blocs malaxeurs de longueur 0.5D (16 mm)

Le volume libre de la filière mesuré est de 36 ml. Celui du bloc convergent est estimé à 8 ml.





## ***5. Modélisation et simulation d'une opération unitaire de séchage dans USIM PAC***

### ***5.1 Introduction***

Le séchage est une opération unitaire de séparation visant à éliminer partiellement ou totalement l'eau d'un corps humide par évaporation. Le produit final est toujours un solide. Les opérations de séchage jouent un rôle important dans un grand nombre de procédés chimiques ou agroalimentaires, car les raisons de sécher sont nombreuses (Vanderschuren, 2000 ; Bimbenet et al., 2002) :

- permettre la conservation d'un produit et amortir le caractère saisonnier de certaines activités agricoles ou industrielles (céréales) ;
- faciliter la manipulation des produits au cours des procédés en réduisant leur masse et leur volume ;
- conférer au produit une présentation, une structure ou une fonctionnalité particulière ;
- réduire les frais de transport ;
- valoriser sous un aspect convenable des résidus ou des produits secondaires.

Etant donné l'importance du séchage dans un grand nombre d'industries, nous avons jugé intéressant d'intégrer un modèle simple d'une opération de séchage dans le logiciel USIM PAC. Nous nous sommes ici appuyés sur l'exemple du séchoir cylindre. Malgré la grande variété de séchoirs, leur fonctionnement repose sur les mêmes principes fondamentaux, que nous allons présenter succinctement.

### ***5.2 Principes fondamentaux du séchage***

La théorie du séchage fait intervenir diverses notions issues de la mécanique des fluides, de la physico-chimie des surfaces et de la physique interne des solides. Elle utilise également la théorie des transferts de matière et de chaleur. En effet, la vitesse d'une opération de séchage est contrôlée par deux types de transferts simultanés :

1/ Le **transfert de chaleur** nécessaire pour fournir la chaleur latente de vaporisation ; celle-ci peut être fournie par convection, conduction ou radiation, ou par combinaison de ces effets. Ce processus est fonction de la température extérieure, de la vitesse de l'air, de l'humidité de l'air, de la surface d'exposition du produit et de la pression.

2/ Le **transfert de matière** (eau) à l'intérieur puis vers l'extérieur du matériau. Ce processus est gouverné par la nature physique du solide à sécher, par sa température et son humidité.

Une opération de séchage peut donner lieu à des transformations physico-chimiques ayant un effet sur la qualité du produit et sur les mécanismes de transfert de chaleur et de matière (contraction, gonflement, cristallisation, transitions vitreuses).

Le porteur de chaleur le plus utilisé pour le séchage est l'air, qui sert non seulement à apporter la quantité de chaleur nécessaire à l'évaporation de l'eau du matériau, mais aussi à entraîner et évacuer l'eau évaporée du séchoir. La modélisation d'une opération de séchage nécessite d'étudier conjointement les propriétés de l' « air humide » et celles du produit à sécher.

### ***5.2.1 Propriétés de l'air humide***

Dans le processus de séchage artificiel comme dans la nature, l'air n'est jamais parfaitement sec. Il contient toujours une certaine quantité d'humidité sous forme de vapeur d'eau, de gouttelettes d'eau (brouillards) ou de cristallites de glace.

Dans les procédés de séchage, l'air humide peut être assimilé à un mélange de gaz parfaits qui suivent la loi de Dalton<sup>3</sup>. Dans la majorité des cas, on emploie cet air à la pression atmosphérique et loin de son état de saturation.

Soit  $Y$  la teneur en vapeur d'eau de l'air, en kg d'eau par kg d'air sec. L'air humide occupe un volume  $V$  (m<sup>3</sup>) caractérisé par sa pression totale  $P_t$  (Pa) et sa température  $T$  (K) ou  $t$  (°C). Si l'on note  $P_v$  (Pa) la pression partielle en vapeur d'eau contenue dans l'air humide et  $P_a$  (Pa) la pression partielle de l'air sec, on a, selon la loi de Dalton :

$$P_t = P_a + P_v \quad (14)$$

Etant donné que les composants occupent le même volume et ont la même température, les équations d'état peuvent s'écrire (Dascalescu, 1969) :

Pour 1 kg d'air sec :

---

<sup>3</sup> Le domaine dans lequel l'air humide peut être assimilé à un gaz parfait est de 0°C à 60°C.

$$P_a V = R_a T \quad (15)$$

Pour  $Y$  kg d'eau associée :

$$P_v V = Y R_v T \quad (16)$$

où  $R_a$  et  $R_v$  sont les constantes spécifiques du gaz idéal pour l'air sec et pour la vapeur d'eau rapportées à un kg, d'où :

$$Y = \frac{R_a}{R_v} \frac{P_v}{P_a} = \frac{29,27}{47,06} \frac{P_v}{P_a} = 0,622 \frac{P_v}{P_t - P_v} \quad (17)$$

La pression partielle de vapeur d'eau dans l'air, notée  $P_v$  (Pa) en fonction de l'humidité de l'air s'écrit donc ainsi :

$$P_v = \frac{P_t \times Y}{Y + 0.622} \quad (18)$$

La valeur limite de  $Y$  donne la teneur en vapeur d'eau à la saturation  $Y_{sat,T}$  :

$$Y_{sat,T} = 0,622 \frac{P_{sat,T}}{P_t - P_{sat,T}} \quad (19)$$

où  $P_{sat,T}$  est la pression de saturation de la vapeur d'eau à la température  $T$ .

La pression partielle  $P_v$  de la vapeur d'eau contenue dans l'air humide représente une mesure de la teneur en eau de l'air humide. On appelle humidité relative le rapport  $P_v/P_{sat}$ , noté  $\varphi$  et exprimé en pourcentage. A pression atmosphérique, l'humidité relative (en %) est donnée par :

$$\varphi = \frac{101325 \times Y}{(0.622 + Y) P_{sat}} \times 100 \quad (20)$$

L'enthalpie spécifique  $H$  (en kJ/kg d'air sec) exprime l'énergie calorifique d'un volume correspondant à 1 kg d'air sec. Dans la gamme des températures et pressions atmosphériques ordinaires on a :

$$H = [1,01 \times t + Y(2494 + 1,92t)] \quad (21)$$

Le diagramme enthalpique de l'air humide constitue un outil efficace pour maîtriser les conditions d'une opération de séchage. Le diagramme de Mollier-Ramzine porte  $H$  en

ordonnées et  $Y$  en abscisses. Les températures apparaissent sous forme d'isothermes. Le diagramme comporte également les courbes d'égale humidité relative.

La pression de vapeur saturante  $P_{sat,T}$  (Pa) peut être approchée par la relation suivante (Crétinon et Blanquart, 2007) :

$$P_{sat,T} = \exp\left(-\frac{6096.9385}{T} + 21.2409642 - 2.711193 \cdot 10^{-2} T + 1.673952 \cdot 10^{-5} T^2 + 2.433502 \ln(T)\right) \quad (22)$$

avec  $173.15K \leq T \leq 273.16K$  ( $-100^\circ C \leq t \leq 100^\circ C$ )

La chaleur latente de vaporisation  $\Delta H_v$  (kJ/kg) de l'eau peut être approchée par la relation suivante :

$$\Delta H_v = 2494 - 2.055 \times t - 3.22 \times 10^{-3} t^2 \quad (23)$$

L'état thermodynamique d'un fluide pur est entièrement caractérisé par deux grandeurs (par exemple, la température et la pression, ou la pression et le volume). L'air humide étant un mélange gazeux, son état thermodynamique ne peut être caractérisé sans connaître une troisième grandeur. Ainsi, l'air humide peut être caractérisé par les trois variables suivantes : la pression partielle en vapeur d'eau  $P_v$ , la température  $T$  et la concentration  $Y$ .

### ***5.2.2 Caractérisation de l'état d'hydratation d'un produit***

L'état d'hydratation d'un produit est caractérisé par sa teneur en eau  $X$ , exprimée en kg d'eau par kg de matière sèche (Bimbenet et al., 2002). Dans l'industrie, cependant, on utilise souvent une mesure de l'humidité du produit rapportée à la masse totale du produit,  $x_w$ , correspondant à la fraction massique d'eau souvent exprimée en pourcentage, appelée également « teneur en eau sur base humide » ou « humidité du produit ». Lorsque l'on fait des bilans ou du dimensionnement sur des opérations de séchage, on travaille préférentiellement sur la base de la matière sèche, qui demeure constante lors du séchage (Bimbenet et al., 2002). Les grandeurs  $X$  et  $x_w$  sont liées par les relations suivantes :

$$X = \frac{x_w}{1 - x_w} \quad (24)$$

$$x_w = \frac{X}{1 + X} \quad (25)$$

Dans un matériau, l'eau existe sous forme d'eau « libre » ou d'eau « liée ». L'eau libre est retenue dans les espaces interstitiels et les pores par des forces de capillarité liées à la tension superficielle du liquide. L'eau liée est adsorbée par des forces de cohésion plus importantes avec la matrice solide et/ou avec les autres molécules d'eau (interactions de type Van der Waals, liaisons hydrogène). Ses propriétés sont différentes de celles de l'eau libre. La nature des liaisons entre l'eau et le matériau se répercute sur le procédé de séchage et sur la qualité du produit sec.

Pour de nombreux systèmes, et notamment les systèmes biologiques, la disponibilité de l'eau est un paramètre important. L'activité de l'eau dans un solide s'exprime comme le rapport de la pression partielle en eau dans la phase gaz en équilibre avec le solide humide pour une température donnée sur la pression de vapeur saturante de l'eau à cette même température :

$$a_w = \frac{P_v}{P_{sat,T}} \quad (26)$$

Lorsque  $a_w=1$ , l'eau contenue dans le solide est dite libre. C'est le cas de nombreux produits minéraux très humides et sans liaisons –OH, ou de produits biologiques très hydratés (sauf s'ils sont riches en corps solubles). Lors du séchage, l'eau se comporte comme si elle était pure.

Lorsque  $a_w<1$ , l'eau contenue dans le solide est dite liée. Le séchage de cette eau sera plus difficile.

L'humidité critique  $X_{cr}$ , exprimée en kg d'eau par kg de produit sec, représente l'humidité de solide qui sépare la phase de séchage à flux évaporatoire constant de la phase de séchage à flux évaporatoire décroissant. Lorsque l'humidité est supérieure à  $X_{cr}$ , l'eau se comporte au séchage comme de l'eau libre, et le produit est à sa température de bulbe humide. La totalité du flux de chaleur reçue par le solide est utilisée pour évaporer l'eau. En deçà de la valeur de  $X_{cr}$ , en revanche, la migration de l'eau dans la matrice solide est ralentie par des phénomènes physico-chimiques tels que la formation d'eau liée, la diffusion de la vapeur dans la couche superficielle déjà sèche, le dépôt de corps solubles, des retraits géométriques... Seule une

fraction du flux de chaleur reçu est utilisée pour évaporer l'eau, l'autre étant utilisée pour échauffer le solide.

L'humidité finale  $x_{eq}$  correspond à l'humidité atteinte par le solide à l'issue d'un temps infini de contact avec le gaz. Il s'agit de l'humidité d'équilibre, qui dépend à la fois de la phase gaz et de la phase solide, selon l'isotherme de sorption correspondante.

La relation empirique de Likov (Dascalescu, 1964) reliant l'humidité d'équilibre  $x_{eq}$  à l'humidité relative de l'air  $\varphi$ , nécessite la détermination de deux constantes  $a$  et  $b$  :

$$x_{eq} = a \frac{\varphi}{b - \varphi} \quad (27)$$

Le Tableau 2 présente les valeurs des constantes  $a$  et  $b$  pour divers matériaux d'origine agricole.

**Tableau 2. Constantes a et b pour diverses substances soumises au séchage à 25°C (Dascalescu, 1964)**

<b>Matériau séché à l'air</b>	<b>a</b>	<b>b</b>
Farine de froment	80,80	5,00
Amidon	-22,50	-1,00
Pommes	12,10	1,05
Blé (dur)	114,00	5,00
Graines de tournesol	252,00	20,00
Soja	16,23	1,82
Lin	252,00	20,00
Tige de coton	17,20	1,82
Feuilles de tabac	-341,5	-5,00

### ***5.2.3 Modes de séchage : par entraînement ou par ébullition***

On distingue généralement deux modes de séchage : le séchage par ébullition et le séchage par entraînement. Le séchage par ébullition consiste à porter le produit à sécher à la température d'ébullition de l'eau, qui se vaporise. Les températures atteintes par le produit au

cours d'un séchage par ébullition peuvent induire une altération du produit. En utilisant le séchage par entraînement, qui consiste à opérer à température plus basse en utilisant l'air comme gaz d'entraînement, le risque d'altération du produit est réduit. Dans les deux cas les échanges entre l'air et le produit sont déterminés par la pression de vapeur d'eau dans le produit.

Nous allons à présent nous intéresser à l'exemple du séchoir cylindre, pour lequel le mode de séchage utilisé est le séchage par ébullition.

### ***5.3 Modèle de séchoir cylindre***

#### ***5.3.1 Introduction***

Le produit à sécher est appliqué sur la surface extérieure d'un cylindre horizontal creux en rotation. Le cylindre est chauffé par condensation de vapeur sur sa surface interne. L'effet de séchage est obtenu par transfert de chaleur du métal constituant le cylindre vers la couche de matière qui le recouvre, ce qui induit l'évaporation de l'eau contenue dans le produit. Il s'agit donc d'un séchage essentiellement par conduction. On distingue trois périodes dans la cinétique de séchage.

##### *Période 1 : mise en température du produit*

Toute l'énergie est transférée sous forme de chaleur sensible afin que le produit à sécher atteigne sa température d'ébullition  $T_{éb}$ .

##### *Période 2 : séchage à vitesse constante*

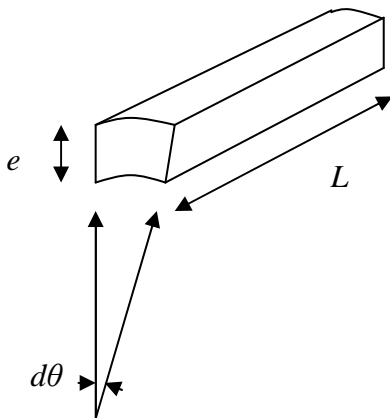
Le produit est à  $T_{éb}$  et l'eau s'évapore à partir de la surface extérieure de la couche de produit. L'eau évaporée à la surface est immédiatement remplacée par l'eau contenue dans la couche de produit, si bien que la surface extérieure demeure saturée en eau. La vitesse de séchage est contrôlée par les transferts externes. Elle équivaut à celle qui est observée dans les mêmes conditions à partir d'une nappe de liquide seul.

### *Période 3 : séchage à vitesse décroissante*

Cette période commence lorsqu'il n'y a plus assez d'eau dans le produit pour maintenir la saturation à la surface. La teneur en eau critique du produit ( $X_{cr}$ ) est atteinte et une couche de solide sec se forme. La température du produit augmente jusqu'à une valeur limite qui correspond à la température de la source chaude. La diffusion de l'eau à travers la couche de produit sec, plus lente que l'évaporation en surface, devient alors l'étape limitante.

#### **5.3.2 *Elément de volume considéré pour la modélisation***

Soient  $R$  (m) le rayon extérieur du cylindre et  $L$  (m) sa longueur. Les transferts de matière et de chaleur sont analysés à partir d'un élément de volume de produit à sécher de largeur  $Rd\theta$ , d'épaisseur  $e$  (m) et de longueur  $L$  (Figure 6).



**Figure 6. Elément de volume considéré pour la modélisation**

La surface de contact entre l'élément de produit à sécher et l'air est donnée par :

$$S_{elt} = LRd\theta \quad (28)$$

Le volume de l'élément est donné par :

$$V_{elt} = S_{elt}e = LR(d\theta)e \quad (29)$$



### 5.3.3 Modélisation du transfert de matière

Les transferts d'eau à l'intérieur du produit par diffusion (seconde loi de Fick) ne sont pas pris en compte. Seul le transfert de matière entre le produit et l'air est modélisé.

La vapeur d'eau est éliminée de la surface du produit par convection. En pratique, l'air est généralement en régime turbulent et il s'établit une couche limite<sup>4</sup> au voisinage de la surface du produit. Dans cette couche limite, l'écoulement de l'air est supposé laminaire et l'air au contact du produit est considéré comme immobile et en équilibre de température et d'humidité avec la surface du produit (Figure 7).

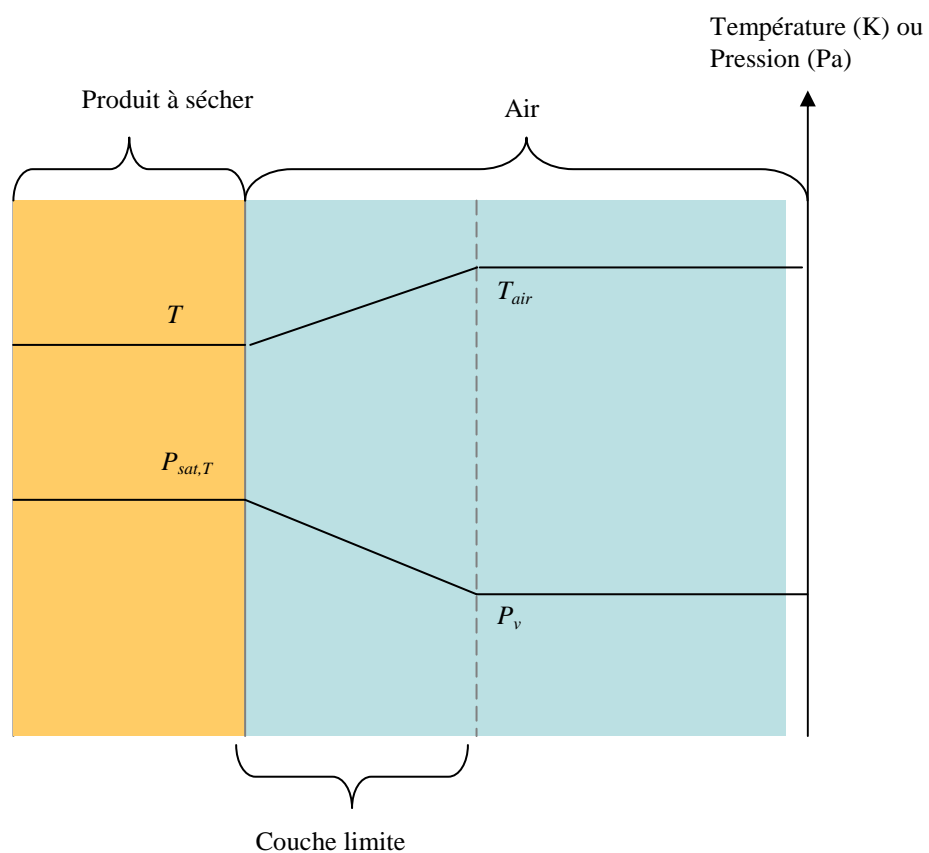


Figure 7. Transfert de matière (eau) entre la surface du produit et l'air : couche limite

<sup>4</sup> Dans un fluide en écoulement, la présence d'une surface fixe immobilise généralement la première couche de molécules du fluide qui, par effet de viscosité, ralentit la deuxième couche et ainsi de suite. Il s'ensuit une perturbation du mouvement dans une petite zone de fluide au voisinage de la surface. On appelle « couche limite » la partie de l'écoulement ainsi influencée par la surface.

Le débit massique d'eau évaporée à la surface de l'élément peut être exprimé ainsi :

$$\frac{dm_e}{dt} = S_{elt} \xi k_p (P_{sat,T} - P_v) \quad (30)$$

où  $m_e$  (kg) est la masse d'eau dans l'élément,  $k_p$  est le coefficient de transfert de matière ( $\text{kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$ ),  $P_{sat,T}$  (Pa) est la pression de vapeur saturante à la température de l'élément,  $P_v$  (Pa) est la pression partielle en eau dans l'air et  $\xi$  (-) est un paramètre permettant de décrire la diminution de la vitesse d'évaporation à partir du moment où l'humidité critique ( $X_{cr}$ ) du produit a été atteinte.

Tant que l'humidité du produit est supérieure à l'humidité critique, le paramètre  $\xi$  est pris égal à 1. A partir du moment où l'humidité du produit atteint l'humidité critique, le paramètre  $\xi$  diminue : on entre alors dans la phase de séchage à vitesse décroissante. Nous proposons ici d'utiliser une relation de décroissance linéaire de  $\xi$  avec l'humidité du produit :

$$\xi = \frac{X}{X_{cr}} \quad (31)$$

La relation (30) permet d'assurer une continuité dans les valeurs du paramètre  $\xi$ , égal à 1 lorsque  $X=X_{cr}$  et à zéro lorsque  $X=0$ . Cette loi pourrait être affinée en fonction du type de produit à sécher, en réalisant des expériences permettant d'estimer la vitesse d'évaporation en fonction de l'humidité du produit.

Par ailleurs, pour affiner le modèle on pourrait y intégrer une valeur d'humidité finale,  $x_{eq}$ , correspondant à l'humidité atteinte par le solide à l'issue d'un temps infini de contact avec le gaz.

Soit  $\alpha$  la fraction volumique de solide dans l'élément de produit à sécher et  $\rho_s$  ( $\text{kg.m}^{-3}$ ) la masse volumique du solide. L'humidité du produit  $X$  (en kg d'eau par kg de matière sèche) est définie ainsi :

$$X = \frac{m_e}{\alpha \rho_s V_{elt}} = \frac{m_e}{\alpha \rho_s e S_{elt}} \quad (32)$$

On en déduit la variation de l'humidité due à l'évaporation en fonction du temps dans l'élément :

$$\frac{dX}{dt} = \frac{\xi k_p}{\alpha \rho_s e} (P_{sat,T} - P_v) \quad (33)$$

### 5.3.4 Modélisation des transferts de chaleur

Les transferts de chaleur pris en compte sont :

- la conduction à travers la paroi du cylindre ;
- le transfert convectif entre l'air et le produit à sécher ;
- la perte de chaleur par évaporation d'eau.

L'épaisseur de la couche de produit à sécher est supposée suffisamment faible pour que la diffusion de la chaleur à l'intérieur du produit sous l'effet du gradient de température (seconde loi de Fourier) puisse être négligée.

#### 1/ Conduction de la chaleur à travers la paroi du cylindre

Le débit de chaleur transférée à travers la paroi est donné par :

$$\left[ \frac{dQ}{dt} \right]_{cond} = S_{elt} \frac{k_d}{\Delta x} (T_B - T) \quad (34)$$

où  $k_d$  ( $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) est la conductivité thermique de la paroi du cylindre,  $\Delta x$  (m) est l'épaisseur du cylindre,  $T$  (K) est la température de l'élément et  $T_B$  (K) la température de la surface interne du cylindre.

#### 2/ Transfert de chaleur entre l'air et le produit à sécher par convection

Le débit de chaleur transférée entre l'air et le produit à sécher est donné par :

$$\left[ \frac{dQ}{dt} \right]_{conv} = -S_{elt} h (T - T_{air}) \quad (35)$$

où  $h$  ( $\text{W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ ) est le coefficient de transfert de chaleur entre le produit et l'air et  $T_{air}$  (K) est la température de l'air.

#### 3/ Perte de chaleur par évaporation

Le débit de chaleur perdue par évaporation de l'eau est donné par :

$$\left[ \frac{dQ}{dt} \right]_{evap} = -S_{elt} \xi k_p (P_{sat,T} - P_v) C_{pe} T \quad (36)$$

où  $C_{pe}$  ( $\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) est la chaleur massique de l'eau.

Le débit de chaleur global au niveau de l'élément s'écrit ainsi :

$$\frac{dQ}{dt} = \left[ \frac{dQ}{dt} \right]_{cond} + \left[ \frac{dQ}{dt} \right]_{conv} + \left[ \frac{dQ}{dt} \right]_{evap} \quad (37)$$

c'est-à-dire,

$$\frac{dQ}{dt} = S_{elt} \left[ \frac{k_d}{\Delta x} (T_B - T) - h(T - T_{air}) - \xi k_p (P_{sat,T} - P_v) C_{pe} T \right] \quad (38)$$

La variation de température de l'élément est donnée par :

$$\frac{dT}{dt} = \frac{1}{\rho V_{elt} C_p} \frac{dQ}{dt} \quad (39)$$

où  $\rho$  ( $\text{kg.m}^{-3}$ ) est la masse volumique de l'élément et  $C_p$  ( $\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) sa chaleur massique, qui peut être relié à l'humidité  $X$  par la relation suivante :

$$C_p = \frac{C_{ps} + C_{pe} X}{1 + X} \quad (40)$$

où  $C_{ps}$  ( $\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) est la chaleur massique du solide.

En remplaçant  $\frac{dQ}{dt}$  dans l'équation (39) par son expression donnée par (38) nous obtenons :

$$\frac{dT}{dt} = \frac{1}{\rho e C_p} \left[ \frac{k_d}{\Delta x} (T_B - T) - h(T - T_{air}) - \xi k_p (P_{sat,T} - P_v) C_{pe} T \right] \quad (41)$$

### 5.3.5 Intégration du modèle de séchoir cylindre dans USIM PAC

Les paramètres d'entrée du modèle sont présentés dans le Tableau 3. L'algorithme de calcul est fondé sur les lois de transfert de matière et de chaleur données respectivement par les équations (33) et (41).

La matière est décrite sous forme de trois phases : une phase solide (le produit à sécher), une phase liquide et une phase vapeur correspondant à l'eau évaporée au cours du processus.

**Tableau 3. Paramètres d'entrée du modèle de séchoir cylindre**

Nom du paramètre	Symbole	Unité
Température initiale du produit à sécher	$T_{ini}$	K
Capacité calorifique du liquide (eau en général)	$C_{pe}$	$J.kg^{-1}.K^{-1}$
Capacité calorifique du solide	$C_{ps}$	$J.kg^{-1}.K^{-1}$
Humidité critique	$X_{cr}$	kg eau / kg matière sèche
Température de l'air	$T_{air}$	K
Teneur en vapeur d'eau de l'air ambiant	$Y$	kg eau / kg air sec
Température d'ébullition	$T_{éb}$	K
Température de surface interne du cylindre	$T_B$	K
Conductivité thermique du cylindre	$k_d$	$W.m^{-1}.K^{-1}$
Epaisseur de la paroi du cylindre	$\Delta x$	m
Diamètre du cylindre	$D$	m
Longueur du cylindre	$L$	m
Vitesse de rotation du cylindre	$V_{rc}$	$tr.s^{-1}$

Le volume total de produit en cours de séchage sur le cylindre est discrétisé en  $n$  éléments tels que décrits sur la Figure 6. La surface de contact entre l'air et un élément de volume de produit à sécher est calculée ainsi :

$$S_{elt} = \frac{\pi DL}{n} \quad (42)$$

Le flux d'entrée doit comporter une phase solide et une phase liquide. L'épaisseur initiale de la couche de produit à sécher, notée  $e_{ini}$ , est calculée à partir des débits volumiques des phases contenues dans le flux d'entrée, des dimensions du cylindre et de la vitesse de rotation :

$$e_{ini} = \frac{Q_{v,sol} + Q_{v,liq}}{\pi DL V_{rc}} \quad (43)$$

où  $Q_{v,sol}$  et  $Q_{v,liq}$  ( $m^3.s^{-1}$ ) sont respectivement les débits volumiques de solide et de liquide en entrée.

La fraction volumique de solide initiale,  $\alpha_{ini}$ , est calculée ainsi :

$$\alpha_{ini} = \frac{Q_{v,sol}}{Q_{v,sol} + Q_{v,liq}} \quad (44)$$

La chaleur massique initiale du produit à sécher est calculée en fonction des teneurs initiales en solide et eau :

$$C_{p,ini} = \frac{C_{ps} + C_{pe} X_{ini}}{1 + X_{ini}} \quad (45)$$

où  $X_{ini}$  (kg eau/kg solide) est la teneur en eau initiale du produit, calculée d'après le débit et la composition du flux d'alimentation.

La pression partielle en eau de l'air  $P_v$  (Pa) est calculée en fonction de l'humidité de l'air en utilisant l'équation ( 18).

En considérant le séchoir comme un système de « retard pur » (réacteur piston), le temps de séjour de l'élément de produit à sécher en fonction de l'angle de rotation parcouru autour du cylindre ( $\theta$ ) peut s'écrire ainsi :

$$t_s = \frac{\theta}{2\pi V_{rc}} \quad (46)$$

d'où le temps de rotation que représente un élément de volume :

$$t_{elt} = \frac{1}{n V_{rc}} \quad (47)$$

L'algorithme utilisé pour calculer l'évolution de l'humidité et de la température du produit autour du cylindre est présenté sur la Figure 8.

$$\left\{ \begin{array}{l} \left[ \frac{dX}{dt} \right]_i = \frac{\xi k_p}{\alpha_{ini} \rho_s e_{ini}} (P_{sat, T_{ini}} - P_v) \\ \left[ \frac{dT}{dt} \right]_i = \frac{1}{\rho_{ini} e_{ini} C_{p, ini}} \left[ \frac{k_d}{\Delta x} (T_B - T_{ini}) - h(T_{ini} - T_{air}) - \xi k_p (P_{sat, T_{ini}} - P_v) C_{pe} T_{ini} \right] \end{array} \right.$$

↓

$$\left\{ \begin{array}{l} X_{i+1} = X_i + \frac{1}{nV_{rc}} \left[ \frac{dX}{dt} \right]_i \\ T_{i+1} = T_i + \frac{1}{nV_{rc}} \left[ \frac{dT}{dt} \right]_i \end{array} \right.$$

↓

$$\begin{array}{l} \alpha_{i+1} = \frac{1}{\frac{1}{\rho_s} + \frac{\rho_s}{\rho_l} X_{i+1}} \quad (\text{Fraction volumique de solide}) \\ \rho_{i+1} = \rho_s \frac{\rho_l X_{i+1} + 1}{1 + X_{i+1} \frac{\rho_s}{\rho_l}} \quad (\text{Masse volumique}) \\ e_{i+1} = e_i \frac{\rho_i - \rho_l}{\rho_{i+1} - \rho_l} \quad (\text{Epaisseur de la couche de produit}) \\ C_{p, i+1} = \frac{C_{ps} + C_{pe} X_{i+1}}{1 + X_{i+1}} \quad (\text{Chaleur massique}) \end{array}$$

↓

$$\left\{ \begin{array}{l} \left[ \frac{dX}{dt} \right]_{i+1} = \frac{\xi k_p}{\alpha_{i+1} \rho_s e_{i+1}} (P_{sat, T_{i+1}} - P_v) \\ \left[ \frac{dT}{dt} \right]_{i+1} = \frac{1}{\rho_{i+1} e_{i+1} C_{p, i+1}} \left[ \frac{k_d}{\Delta x} (T_B - T_{i+1}) - h(T_{i+1} - T_{air}) - \xi k_p (P_{sat, T_{i+1}} - P_v) C_{pe} T_{i+1} \right] \end{array} \right.$$

↓

i=i+1

**Figure 8. Algorithme de calcul de l'évolution de la température et de l'humidité du produit le long du cylindre**

Les valeurs de  $k_p$  (coefficient de transfert de matière) et de  $h$  (coefficient de transfert de chaleur) peuvent être estimées en utilisant des corrélations entre invariants de similitude. Dans les conditions du séchage industriel, on observe généralement la relation suivante (Bimbenet et al., 2002) :

$$\frac{h}{k_p \Delta H_v} \approx 65 \text{ Pa.K}^{-1} \quad (48)$$

où  $\Delta H_v$  est la chaleur latente de vaporisation de l'eau estimée grâce à l'équation (23).

Ici, nous utilisons cette relation pour caler les valeurs de  $k_p$  et  $h$ . Nous initialisons la valeur de  $h$ , nous en déduisons la valeur de  $k_p$  en utilisant la relation ( 48) puis nous réalisons le calcul de l'évolution de la température et de l'humidité du produit le long du cylindre.

La valeur de la température du produit lors de la phase de séchage à vitesse constante doit théoriquement être égale à la température d'ébullition de l'eau. Dans l'algorithme du modèle, le calcul de l'évolution de la température et de l'humidité du produit est réitéré jusqu'à ce que la température du produit au cours de la phase de séchage à vitesse constante soit égale à la température d'ébullition de l'eau.

#### 5.4 Nomenclature

$a$	Premier paramètre de la relation empirique de Likov (-)
$a_w$	Activité de l'eau (-)
$b$	Second paramètre de la relation empirique de Likov (-)
$C_p$	Chaleur massique du produit à sécher ( $J.kg^{-1}.K^{-1}$ )
$C_{pe}$	Chaleur massique de l'eau ( $J.kg^{-1}.K^{-1}$ )
$C_{ps}$	Chaleur massique du solide ( $J.kg^{-1}.K^{-1}$ )
$e$	Epaisseur de la couche de produit à sécher (m)
$e_{ini}$	Epaisseur initiale de la couche de produit à sécher (m)
$h$	Coefficient de transfert de chaleur entre le produit et l'air ( $W.m^{-2}.K^{-1}$ )
$H$	Enthalpie spécifique (kJ/kg d'air sec)
$k_d$	Conductivité thermique de la paroi du cylindre ( $W.m^{-1}.K^{-1}$ )
$k_p$	Coefficient de transfert de matière ( $mol.m^{-2}.s^{-1}.Pa^{-1}$ )
$L$	Longueur du cylindre (m)
$m_e$	Masse d'eau dans l'élément de produit à sécher (kg)
$n$	Nombre d'éléments de produit à sécher (-)
$P_a$	Pression partielle de l'air sec (Pa)
$P_{sat,T}$	Pression de saturation de la vapeur d'eau à la température $T$ (Pa)
$P_v$	Pression partielle en vapeur d'eau dans l'air (Pa)
$Q$	Chaleur (J)
$Q_{v,sol}$	Débit volumique de solide en alimentation ( $m^3.s^{-1}$ )
$Q_{v,liq}$	Débit volumique de liquide en alimentation ( $m^3.s^{-1}$ )



$R$	Rayon extérieur du cylindre (m)
$R_a$	Constante spécifique de l'air sec
$R_v$	Constante spécifique de la vapeur d'eau
$S_{elt}$	Surface de contact entre un élément de produit à sécher et l'air (m <sup>2</sup> )
$t$	Température (°C)
$t_{elt}$	Temps de rotation que représente un élément de volume (s)
$t_s$	Temps de séjour (s)
$T$	Température (K)
$T_{air}$	Température de l'air (K)
$T_B$	Température de la surface interne du cylindre (K)
$T_{éb}$	Température d'ébullition de l'eau (K)
$T_{ini}$	Température initiale du produit à sécher (K)
$V$	Volume (m <sup>3</sup> )
$V_{elt}$	Volume d'un élément de produit à sécher (m <sup>3</sup> )
$V_{rc}$	Vitesse de rotation du cylindre (tr.s <sup>-1</sup> )
$x_{eq}$	Humidité finale (kg d'eau/kg de matière sèche)
$x_w$	Fraction massique d'eau (-)
$X$	Teneur en eau (kg d'eau /kg de matière sèche)
$X_{cr}$	Humidité critique (kg d'eau/kg de matière sèche)
$Y$	Teneur en vapeur d'eau de l'air ambiant (kg eau/kg d'air sec)
$Y_{sat,T}$	Teneur en vapeur d'eau à la saturation à la température $T$ (kg eau/kg d'air sec)

### *Caractères grecs*

$\alpha$	Fraction volumique de solide dans le produit à sécher (-)
$\alpha_{ini}$	Fraction volumique de solide initiale (-)
$\Delta H_v$	Chaleur latente de vaporisation de l'eau (kJ/kg)
$\Delta x$	Epaisseur du cylindre (m)
$\theta$	Angle de rotation (rad)
$\theta_{elt}$	Angle de cylindre correspondant à un élément de volume produit à sécher (rad)
$\varphi$	Humidité relative (%)

$\rho$	Masse volumique de l'élément de produit à sécher ( $\text{kg.m}^{-3}$ )
$\rho_s$	Masse volumique du solide ( $\text{kg.m}^{-3}$ )
$\xi$	Facteur pour le calcul de la vitesse d'évaporation (-)

## 5.5 Référence bibliographiques

Bimbenet, J.-J., A. Duquenoy, G. Trystram. 2002. *Génie des procédés alimentaires : des bases aux applications*. Dunod.

Bonnazzi, C., J. J. Bimbenet. 2003. Séchage des produits alimentaires. Principes. *Techniques de l'Ingénieur*. F3000.

Crétinon, B, B. Blanquart. Air humide : notions de base et mesures. *Techniques de l'Ingénieur*. BE8025.

Dascalescu, A. 1969. Le séchage et ses applications industrielles. Dunod.

Kasiri, N., M. A. Hasanzadeh, M. Moghadam. Mathematical modeling and computer simulation of a drum dryer. 2004. *Iranian Journal of Science and Technology*, Transaction B., Vol. 28, No. B6.

Vanderschuren, J. 2000. Les principes fondamentaux du séchage. *Les Techniques de l'Industrie Minérale*. N°8. ISSN 1296-9281.