



HAL
open science

Etablissement du diagramme de phases de systèmes de matériaux par thermographie infrarouge

Clément Mailhe

► **To cite this version:**

Clément Mailhe. Etablissement du diagramme de phases de systèmes de matériaux par thermographie infrarouge. Mécanique [physics]. Université de Bordeaux, 2020. Français. NNT : 2020BORD0073 . tel-02966522

HAL Id: tel-02966522

<https://theses.hal.science/tel-02966522>

Submitted on 14 Oct 2020

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.

THÈSE PRÉSENTÉE
POUR OBTENIR LE GRADE DE

**DOCTEUR DE
L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX**

ECOLE DOCTORALE SCIENCES PHYSIQUES ET DE L'INGENIEUR
SPÉCIALITÉ : MECANIQUE

Par Clément MAILHE

**ETABLISSEMENT DU DIAGRAMME DE PHASES DE SYSTEMES
DE MATERIAUX PAR THERMOGRAPHIE INFRAROUGE**

Sous la direction de : Mejdî AZAIEZ
(co-encadrante : Marie DUQUESNE)

Soutenue le 02/07/2020

Membres du jury :

Jean-Pierre BEDECARRATS	PU	Université de Pau	Rapporteur
Stéphane GINESTET	PU	INSA Toulouse	Rapporteur
Mejdî AZAIEZ	PU	Bordeaux INP	Examinateur
Marie DUQUESNE	MCF	Bordeaux INP	Examinatrice
Wahbi JOMAA	PU	Université de Bordeaux	Examinateur
Elena PALOMO DEL BARRIO	PU	CICenergiGUNE	Examinatrice
Vincent SCHICK	MCF	Mines Nancy	Examinateur
Amélie VEILLERE	MCF	Bordeaux INP	Examinatrice

Titre : Etablissement du diagramme de phases de systèmes de matériaux par thermographie infrarouge

Résumé : Les techniques expérimentales et numériques destinées à l'étude du changement de phases sont nombreuses. La diversité des méthodes existantes s'explique par la variété des propriétés d'intérêt associées au changement de phases. On trouve parmi elles des techniques visant à établir le diagramme de phases de systèmes de matériaux. Celles-ci présentent la caractéristique commune d'être chronophage. Dans le cadre de l'étude et développement de nouveaux matériaux, elles apparaissent inadaptées aux exigences de l'industrie. Une méthode basée sur la thermographie infrarouge a été développée afin de pallier cette limite des techniques standards. Elle permet l'établissement d'un diagramme de phases approché en une seule expérience de moins de deux heures. La preuve de la validité de son concept a été faite sur des systèmes organiques présentant des diagrammes de phases simples. Dans ces travaux, son applicabilité est évaluée pour l'établissement de diagrammes de phases de complexité croissante. En vue de son optimisation, des études sont menées visant à mesurer l'influence des conditions opératoires sur son efficacité et la qualité des résultats obtenus. Enfin, ses applications potentielles et ses limites sont investiguées.

Mots-clés : Caractérisation thermique ; Diagrammes de phases ; Systèmes multi-composants ; Modélisation thermodynamique.

Title: Establishment of the phase diagram of systems of materials using infrared thermography

Abstract: Experimental and numerical techniques for the study of phase change are numerous. The diversity of existing method can be explained by the variety of properties of interest associated to phase change. Amongst them, some techniques aim at establishing the phase diagrams of systems of materials and all present the common characteristic of being time-consuming. In the frame of the study and development of new materials, they appear rather unadapted to the requirements of the industry. A method based on infrared thermography has been developed in order to overcome this limit of standard techniques. It allows for the establishment of phase diagrams in a less than two hours experiment. The proof of the validity of this concept was made on organic systems presenting simple phase diagrams. In this work, its applicability for the determination of phase diagrams of increasing complexity is evaluated. For its optimization, studies are performed in order to assess the influence experimental parameters on the efficiency and quality of results of the method. Finally, its potential applications and limits are investigated.

Keywords: Thermal characterization; Phase diagrams; Multi-component systems; Thermodynamic modeling.

Institut de Mécanique et d'Ingénierie de Bordeaux

[CNRS, I2M, UMR 5295, F-33400 Talence, France]

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier Marie DUQUESNE pour son accompagnement continu, sa disponibilité et son investissement au cours de ces trois dernières années.

Merci également à Fouzia ACHCHAQ et Alexandre GODIN pour leur disponibilité, leur aide et conseils.

Merci Sébastien SOULET pour avoir été un binôme d'exception au squash. Puisse ma chance insolente t'accompagner pour la fin de ta thèse. J'espère que notre investissement dans le business du foodtruck sera plus profitable que notre investissement dans le tennis.

Mes remerciements à Mejdi AZAIEZ pour avoir rendu possible cette opportunité.

Merci également aux personnels du département TREFLE de l'I2M avec lesquels j'ai pu interagir et qui ont pu m'assister au cours de cette thèse.

Je tiens également à remercier Elena PALOMO DEL BARRIO, Stefania DOPPIU et Jean-Luc DAUVERGNE pour leur aide et leur accueil lors de mon passage au CIC energiGUNE.

Je remercie Wahbi JOMAA pour avoir accepté de présider mon jury de thèse et ce malgré des conditions particulières.

Mes remerciements à Jean-Pierre BEDECARRATS et Stéphane GINESTET, rapporteurs pour cette thèse, pour leur analyse de ces travaux et leurs suggestions intéressantes.

Merci à Vincent SCHICK, Amélie VEILLERE et Elena PALOMO DEL BARRIO pour leur rôle d'examineurs et leurs remarques constructives concernant ces travaux.

Je remercie aussi Boèce THIRION et Karim RUIZ-ONOFRE pour leur assistance dans les tâches expérimentales.

Enfin, je remercie bien entendu ma famille et mes amis pour leur support sans faille.

Table des matières

Introduction	18
1. Contexte	19
1.1. Méthodes expérimentales d'établissement de diagrammes de phases	20
1.2. Modélisation thermodynamique des équilibres de phases.....	22
1.3. Intérêt d'une méthode d'estimation basée sur la thermographie infrarouge.....	24
2. Etablissement de diagrammes de phases par thermographie infrarouge.....	26
2.1. Principe de la méthode.....	26
2.2. Dispositif et protocoles expérimentaux	28
2.2.1. Dispositif expérimental	28
2.2.2. Protocole de préparation des échantillons.....	29
2.2.3. Expériences	30
2.3. Traitement des données.....	31
2.3.1. Traitement d'images.....	31
2.3.2. Traitement du signal.....	33
2.4. Validation	36
2.5. Modélisation	38
2.5.1. Margules-3-suffixes.....	38
2.5.2. UNIFAC-Dortmund.....	39
3. Etablissement de diagrammes de phases de systèmes binaires organiques	42
3.1. Matériaux et Méthodes.....	42
3.2. Résultats	44
3.2.1. Systèmes binaires d'acides gras	44
3.2.2. Systèmes binaires acide gras + alcool gras.....	55
3.2.3. Systèmes binaires d'alcools gras	60
3.2.4. Système binaire 1,6-Hexanediol + acide gras	62
3.3. Discussion.....	64
4. Amélioration de la méthode	68
4.1. Influence de la taille des gouttes	68
4.1.1. Matériaux et méthodes.....	69
4.1.2. Résultats et discussion.....	70
4.2. Influence de la nature de la plaque support.....	73
4.2.1. Matériaux et méthodes.....	73
4.2.2. Résultats et discussion.....	74

4.3.	Caméra infrarouge	76
4.3.1.	Matériaux et méthodes.....	77
4.3.2.	Acide palmitique + Acide stéarique	81
4.3.3.	1-Hexadecanol + Acide myristique	84
4.3.4.	1-Hexadecanol + 1-Octadecanol	86
4.3.5.	Acide myristique + Acide stéarique	88
4.3.6.	Discussion.....	91
4.4.	Vitesse de chauffe et fréquence d'acquisition.....	93
4.4.1.	Vitesse de chauffe.....	93
4.4.2.	Fréquence d'acquisition	101
4.4.3.	Discussion.....	107
4.5.	Région d'étude	109
4.5.1.	Matériaux et méthodes.....	109
4.5.2.	Résultats et discussion.....	110
5.	Identification d'applications potentielles	115
5.1.	Détection de transitions polymorphiques et modélisation d'ESL	115
5.1.1.	Matériaux et méthodes.....	116
5.1.2.	Résultats	116
5.1.3.	Discussion.....	126
5.2.	Estimation de chaleur latente de fusion	127
5.2.1.	Matériaux et méthodes.....	127
5.2.2.	Résultats	128
5.2.3.	Discussion.....	130
5.3.	Estimation du diagramme de phases de systèmes ternaires	131
5.3.1.	Matériaux et méthodes.....	131
5.3.2.	Résultats	132
5.3.3.	Discussion.....	133
5.4.	Limites et perspectives	134
5.4.1.	Détection de transitions de phases dans un alliage métallique	134
5.4.2.	Applications aux sels hydratés	137
	Conclusion	139
	Bibliographie	141
	Annexe	148
	A1. Critères de sélection des matériaux organiques étudiés.....	148
	A2. Obtention de la forme du modèle ESL.....	150

Table des illustrations

Liste des figures :

<i>Figure 1 Représentation typique des diagrammes de phases des systèmes étudiés dans ces travaux</i>	<i>20</i>
<i>Figure 2 Influence de l'angle d'observation φ sur la radiance et l'émissivité pour une source lambertienne et une source imparfaite (adapté de [66]).....</i>	<i>27</i>
<i>Figure 3 Schéma du dispositif expérimental</i>	<i>28</i>
<i>Figure 4 Plaque support en aluminium contenant 26 gouttes correspondant à 26 compositions différentes d'un système binaire.....</i>	<i>29</i>
<i>Figure 5 Protocole de chauffe typiquement utilisé pour la méthode IRT</i>	<i>30</i>
<i>Figure 6 Etapes du traitement d'images : (a) Extraction de l'image infrarouge brute ; (b) Segmentation : différentiation entre les gouttes et le reste de la plaque ; (c) Labélisation : identification et tri des gouttes par composition molaire.....</i>	<i>32</i>
<i>Figure 7 Signal infrarouge de chaque pixel contenu dans l'image d'une goutte : (a) d'un échantillon d'Acide palmitique pur ; (b) d'un mélange 30mol% Acide palmitique + 70mol% 1-Octadecanol.....</i>	<i>33</i>
<i>Figure 8 Contribution des fonctions propres dans la reconstitution du signal infrarouge d'un pixel.....</i>	<i>35</i>
<i>Figure 9 Evolution des trois premières fonctions propres représentative du signal infrarouge pour une goutte : (a) d'un échantillon d'Acide palmitique pur ; (b) d'un mélange 30mol% Acide palmitique + 70mol% 1-Octadecanol (les tirets identifient les transitions pour chaque échantillon).....</i>	<i>36</i>
<i>Figure 10 Illustration d'une courbe DSC type d'un corps pur et paramètres importants associés</i>	<i>37</i>
<i>Figure 11 Diagramme de phases des systèmes binaires d'acides gras étudiés tels que décrit dans [59–61]</i>	<i>44</i>
<i>Figure 12 Diagramme de phases du système binaire Acide caprique + Acide laurique obtenu par la méthode IRT puis validé par des mesures DSC, des résultats expérimentaux extraits de la littérature et un modèle ESL utilisant la méthode Margules-3-suffixes</i>	<i>45</i>
<i>Figure 13 Diagramme de phases du système binaire Acide caprique + Acide myristique obtenu par la méthode IRT puis validé par des mesures DSC, des résultats expérimentaux extraits de la littérature et un modèle ESL utilisant la méthode Margules-3-suffixes.....</i>	<i>46</i>
<i>Figure 14 Diagramme de phases du système binaire Acide caprique + Acide palmitique obtenu par la méthode IRT puis validé par des mesures DSC, des résultats expérimentaux extraits de la littérature et un modèle ESL utilisant la méthode Margules-3-suffixes.....</i>	<i>47</i>
<i>Figure 15 Diagramme de phases du système binaire Acide caprique + Acide stéarique obtenu par la méthode IRT puis validé par des mesures DSC, des résultats expérimentaux extraits de la littérature et un modèle ESL utilisant la méthode Margules-3-suffixes.....</i>	<i>48</i>
<i>Figure 16 Diagramme de phases du système binaire Acide laurique + Acide myristique obtenu par la méthode IRT puis validé par des mesures DSC, des résultats expérimentaux extraits de la littérature et un modèle ESL utilisant la méthode Margules-3-suffixes.....</i>	<i>49</i>
<i>Figure 17 Diagramme de phases du système binaire Acide laurique + Acide palmitique obtenu par la méthode IRT puis validé par des mesures DSC, des résultats expérimentaux extraits de la littérature et un modèle ESL utilisant la méthode Margules-3-suffixes.....</i>	<i>50</i>

<i>Figure 18 Diagramme de phases du système binaire Acide laurique + Acide stéarique obtenu par la méthode IRT puis validé par des mesures DSC, des résultats expérimentaux extraits de la littérature et un modèle ESL utilisant la méthode Margules-3-suffixes</i>	<i>51</i>
<i>Figure 19 Diagramme de phases du système binaire Acide myristique + Acide palmitique obtenu par la méthode IRT puis validé par des mesures DSC, des résultats expérimentaux extraits de la littérature et un modèle ESL utilisant la méthode Margules-3-suffixes.....</i>	<i>52</i>
<i>Figure 20 Diagramme de phases du système binaire Acide myristique + Acide stéarique obtenu par la méthode IRT puis validé par des mesures DSC, des résultats expérimentaux extraits de la littérature et un modèle ESL utilisant la méthode Margules-3-suffixes.....</i>	<i>53</i>
<i>Figure 21 Diagramme de phases du système binaire Acide palmitique + Acide stéarique obtenu par la méthode IRT puis validé par des mesures DSC, des résultats expérimentaux extraits de la littérature et un modèle ESL utilisant la méthode Margules-3-suffixes.....</i>	<i>54</i>
<i>Figure 22 Diagramme de phases des systèmes binaires d'alcool gras et acide gras étudiés tels que décrit dans [56,92,95].....</i>	<i>55</i>
<i>Figure 23 Diagramme de phases du système binaire Acide palmitique + 1-Octadecanol obtenu par la méthode IRT puis validé par des mesures DSC, des résultats expérimentaux extraits de la littérature et un modèle ESL utilisant la méthode Margules-3-suffixes.....</i>	<i>56</i>
<i>Figure 24 Diagramme de phases du système binaire 1-Hexadecanol + Acide palmitique obtenu par la méthode IRT puis validé par des mesures DSC et un modèle ESL utilisant la méthode Margules-3-suffixes</i>	<i>57</i>
<i>Figure 25 Diagramme de phases du système binaire 1-Octadecanol + Acide stéarique obtenu par la méthode IRT puis validé par des mesures DSC et un modèle ESL utilisant la méthode Margules-3-suffixes</i>	<i>58</i>
<i>Figure 26 Diagramme de phases du système binaire 1-Hexadecanol + Acide myristique obtenu par la méthode IRT puis validé par des mesures DSC, des résultats expérimentaux extraits de la littérature et un modèle ESL utilisant la méthode Margules-3-suffixes.....</i>	<i>59</i>
<i>Figure 27 Diagramme de phases du système binaire 1-Hexadecanol + 1-Octadecanol obtenu par la méthode IRT puis validé par des mesures DSC et des résultats expérimentaux extraits de la littérature.....</i>	<i>60</i>
<i>Figure 28 Diagramme de phases du système binaire 1-Tetradecanol + 1-Octadecanol obtenu par la méthode IRT puis validé par des mesures DSC, des résultats expérimentaux extraits de la littérature et un modèle ESL utilisant la méthode Margules-3-suffixes</i>	<i>61</i>
<i>Figure 29 Diagramme de phases des systèmes binaires 1,6-Hexanediol + Acide gras étudiés tels que décrits dans la littérature</i>	<i>62</i>
<i>Figure 30 Diagramme de phases du système binaire 1,6-Hexanediol + Acide laurique obtenu par la méthode IRT puis validé par des mesures DSC, des résultats expérimentaux extraits de la littérature et un modèle ESL utilisant la méthode Margules-3-suffixes</i>	<i>63</i>
<i>Figure 31 Diagramme de phases du système binaire 1,6-Hexanediol + Acide caprique obtenu par la méthode IRT puis validé par des mesures DSC et un modèle ESL utilisant la méthode Margules-3-suffixes</i>	<i>64</i>
<i>Figure 32 Courbes DSC des compositions eutectiques des 10 systèmes binaires d'acides gras étudiés.....</i>	<i>66</i>
<i>Figure 33 Gouttes de PA de 3 et 7 mm de diamètre à l'état solide (haut) et liquide (bas)</i>	<i>69</i>
<i>Figure 34 Images binaires de gouttes liquides de PA de : (a) 3 mm de diamètre; (b) 7 mm de diamètre</i>	<i>70</i>
<i>Figure 35 Diagramme de phases du système binaire CA + PA obtenu par la méthode IRT pour des gouttes de 3 mm (bleu) et 7 mm (rouge) de diamètres et validation des résultats par mesures DSC [100].....</i>	<i>70</i>

Figure 36 Fonctions propres Z obtenues pour des échantillons de CA+PA de fraction molaire 53mol%CA pour: (a) un diamètre de 3 mm; (b) un diamètre de 7 mm.....	71
Figure 37 Diagramme de phases du système binaire HO + CA obtenu par la méthode IRT pour deux éloignements de caméra et validé par des mesures DSC.....	72
Figure 38 Diagramme de phases du système HO + LA estimé par la méthode IRT et validé par des mesures DSC pour une plaque support en Aluminium : (a) peinte en noir; (b) polie miroir; (c) polie grossièrement.....	74
Figure 39 Diagramme de phases du système HO + LA estimés par la méthode IRT puis validés par des mesures DSC pour une plaque support en Aluminium et une plaque support en Acier.....	76
Figure 40 Radiance spectrale en fonction de la température et de la longueur d'onde	80
Figure 41 Diagramme de phases du système binaire PA+SA obtenu par la méthode IRT avec deux caméras infrarouges différentes, par mesures DSC et extraites de la littérature..	82
Figure 42 Diagramme de phases du système binaire HD+MA obtenu par la méthode IRT avec deux caméras infrarouges différentes, par mesures DSC et extraites de la littérature..	84
Figure 43 Diagramme de phases du système binaire HD+OD obtenu par la méthode IRT avec deux caméras infrarouges différentes, par mesures DSC et extraites de la littérature..	86
Figure 44 Diagramme de phases du système binaire MA+SA obtenu par la méthode IRT avec deux caméras infrarouges différentes, par mesures DSC et extraites de la littérature..	89
Figure 45 Comparaison entre les deuxièmes fonctions propres obtenues par IRT avec les deux caméras (FLIR en bleu et OPTRIS en rouge) et une courbe DSC pour un échantillon de SA	92
Figure 46 Ecart de température moyens et maximums dans la zone de dépose en fonction de la vitesse de chauffe.....	94
Figure 47 Cartographie de l'écart de température dans la zone de dépose des gouttes par rapport au thermocouple de référence à trois instants (la barre de couleur représente la déviation de température en °C par rapport à la référence).....	95
Figure 48 Comparaison des diagrammes de phases du système HD+PA obtenus par DSC et par la méthode IRT pour une vitesse de chauffe de : (a) 0.5 °C/min ; (b) 1 °C/min et (c) 5 °C/min	96
Figure 49 Comparaison des diagrammes de phases du système OD+SA obtenus par DSC et par la méthode IRT pour une vitesse de chauffe de : (a) 0.5 °C/min ; (b) 1 °C/min et (c) 5 °C/min	98
Figure 50 Comparaison des diagrammes de phases du système OD+PA obtenus par DSC et par la méthode IRT pour une vitesse de chauffe de : (a) 0.5 °C/min ; (b) 1 °C/min et (c) 5 °C/min	100
Figure 51 Comparaison des diagrammes de phase du système HD+PA obtenus par DSC et par la méthode IRT pour une cadence de chauffe de 1 °C/min et une fréquence d'acquisition de : (a) 1 Hz ; (b) 10 Hz et (c) 20 Hz.....	102
Figure 52 Comparaison des diagrammes de phases du système OD+SA obtenus par DSC et par la méthode IRT pour une vitesse de chauffe de 1 °C/min et une fréquence d'acquisition de : (a) 1 Hz ; (b) 10 Hz et (c) 20 Hz.....	104
Figure 53 Comparaison des diagrammes de phases du système OD+PA obtenus par DSC et par la méthode IRT pour une vitesse de chauffe de 1 °C/min et une fréquence d'acquisition de : (a) 1 Hz ; (b) 10 Hz et (c) 20 Hz.....	106
Figure 54 Courbe DSC pour un échantillon de 10mol% de 1-Octadecanol et 90mol% d'Acide stéarique pour un cycle de chauffe-refroidissement à une vitesse de 1 °C/min (la chauffe correspond à la partie négative de la courbe et le refroidissement la partie positive).....	109

Figure 55 Evolution du signal moyen dans l'échantillon en fonction de la température pour : (a) un échantillon d'Acide myristique ; (b) un échantillon de 1-Octadecanol	110
Figure 56 Valeur de la première fonction propre spatiale par pixel pour un échantillon de 1-Tetradecanol à la surface concave (a) et convexe (b)	111
Figure 57 Valeur de la première fonction propre spatiale en fonction des pixels d'une goutte de 1,6-Hexanediol	112
Figure 58 Diagrammes de phases du système binaire 1-Tetradecanol + 1-Octadecanol obtenu par la méthode IRT, des mesures DSC et des résultats de la littérature [96] en considérant : (a) les gouttes dans leur totalité ; (b) le centre des gouttes ; (c) le bord des gouttes	113
Figure 59 Courbes DSC des 4 acides gras purs étudiés	117
Figure 60 Diagrammes de phases du système PA+SA estimé par la méthode IRT : (a) après refroidissement rapide des échantillons (trempe) ; (b) après refroidissement lent des échantillons (0.5 °C/min)	118
Figure 61 Courbes DSC pour un échantillon de 10mol%PA + 90mol%SA après un refroidissement rapide (bleu) et après un refroidissement lent (noir)	119
Figure 62 Liquidus simulé par modélisation ESL pour le système CA+LA en comparaison avec les données IRT.....	120
Figure 63 Liquidus simulé par modélisation ESL pour le système LA+PA en comparaison avec les données IRT.....	122
Figure 64 Liquidus simulé par modélisation ESL pour le système PA+SA en comparaison avec les données IRT.....	124
Figure 65 Signal infrarouge d'un échantillon à la composition eutectique du système PA+SA en considérant: (a) la moyenne des signaux des pixels de l'échantillon; (b) les signaux individuels de chaque pixel; (c) le signaux individuels de chaque pixel après suppression des pixels en bordure.....	129
Figure 66 Liquidus obtenu par la méthode IRT pour le système ternaire LA+MA+PA (la barre de couleur traduit la température du liquidus en °C).....	132
Figure 67 Mesures DSC pour la description du liquidus, superposées à celui obtenu par la méthode IRT (la barre de couleur traduit la température du liquidus en °C).....	133
Figure 68 Fonctions propres d'un échantillon de mélange Gallium-Indium	135
Figure 69 Fonctions propres d'un échantillon de Gallium pur	136
Figure 70 Fonctions propres d'un échantillon du système binaire $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	137

Liste des tableaux :

Tableau 1 Valeurs de R_k et Q_k pour les groupes fonctionnels présents dans ces travaux et extraits de [81].....	40
Tableau 2 Valeurs de a_{nm} , b_{nm} et c_{nm} pour les interactions retrouvées dans ces travaux et extraits de [81].....	41
Tableau 3 Propriétés des matériaux purs étudiés [7,56,85,87–94]	43
Tableau 4 Comparaison des compositions et températures eutectiques obtenues entre la méthode IRT, des mesures DSC et des résultats de la littérature [6–8,87,98,99].....	65
Tableau 5 Paramètres du modèle d'équilibre solide-liquide obtenus pour chaque système binaire d'acide gras étudié.....	67
Tableau 6 Tailles, espacements et nombre de pixels des échantillons.....	69

Tableau 7 Caractéristiques des caméras infrarouges.....	78
Tableau 8 Comparaison de la détection des transitions horizontales entre la méthode IRT et les mesures DSC pour le système binaire PA+SA.....	83
Tableau 9 Comparaison de la détection du liquidus entre la méthode IRT et les mesures DSC pour le système binaire PA+SA.....	83
Tableau 10 Comparaison de la détection des transitions horizontales entre la méthode IRT et les mesures DSC pour le système binaire HD+MA.....	85
Tableau 11 Comparaison de la détection du liquidus entre la méthode IRT et les mesures DSC pour le système binaire HD+MA.....	85
Tableau 12 Comparaison de la détection des transitions horizontales entre la méthode IRT et les mesures DSC pour le système binaire HD+OD.....	87
Tableau 13 Comparaison de la détection du liquidus entre la méthode IRT et les mesures DSC pour le système binaire HD+OD.....	88
Tableau 14 Comparaison de la détection des transitions horizontales entre la méthode IRT et les mesures DSC pour le système binaire MA+SA.....	90
Tableau 15 Comparaison de la détection du liquidus entre la méthode IRT et les mesures DSC pour le système binaire MA+SA.....	90
Tableau 16 Ecart de températures moyens et déviations standards pour la détection de la transition eutectique et du liquidus pour le système HD+PA à différentes vitesses de chauffe	97
Tableau 17 Ecart de températures moyens et déviations standards pour la détection de la transition eutectique et du liquidus pour le système OD+SA à différentes vitesses de chauffe	99
Tableau 18 Ecart de températures moyens et déviations standards pour la détection de la transition eutectique et du liquidus pour le système OD+PA à différentes vitesses de chauffe	101
Tableau 19 Ecart de températures moyens et déviations standards pour la détection de la transition eutectique et du liquidus pour le système HD+PA à différentes fréquences d'acquisition et une vitesse de chauffe de 1 °C/min.....	103
Tableau 20 Ecart de températures moyens et déviations standards pour la détection de la transition eutectique et du liquidus pour le système OD+SA à différentes fréquences d'acquisition et une vitesse de chauffe de 1 °C/min.....	105
Tableau 21 Ecart de températures moyens et déviations standards pour la détection de la transition eutectique et du liquidus pour le système OD+PA à différentes fréquences d'acquisition et une vitesse de chauffe de 1 °C/min.....	107
Tableau 22 Comparaison des écarts absolus de température pour la détection du liquidus entre des résultats DSC, les données de [56] et les données IRT corrigées obtenues pour une vitesse de chauffe de 1 °C/min et une fréquence d'acquisition de 1Hz	107
Tableau 23 Paramètres des modèles et écarts moyens absolus pour le système CA+LA ..	120
Tableau 24 Paramètres des modèles et écarts moyens absolus pour le système LA+PA ..	123
Tableau 25 Paramètres des modèles et écarts moyens absolus pour le système PA+SA ..	125
Tableau 26 Comparaison entre les enthalpies de fusion estimée par la méthode IRT et celles obtenues par DSC*	130
Tableau 27 Température de fusion, prix et dangerosité des MCP considérés. Les composants éliminés selon les critères décrits figurent en rouge [7,99].....	150

Nomenclature

Acronymes

AAD	Ecart moyen absolu
BioMCP	Etude des matériaux biosourcés à changement de phase pour le stockage d'énergie thermique dans les bâtiments et les réseaux de chaleur
CA	Acide caprique
CALPHAD	Méthode de calcul de diagrammes de phases
COSMO-RS	COnductor-like Screening MOdel for Real Solvents
DRX	Diffraction à rayons X
DSC	Calorimétrie différentielle à balayage
DTA	Analyse thermique différentielle
ESL	Equilibre solide-liquide
FTIR	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
HD	1-Hexadecanol
HO	1,6-Hexanediol
IR	Infrarouge
IRT	Thermographie infrarouge
LA	Acide laurique
MA	Acide myristique
MCP	Matériau à changement de phase
MEB	Microscopie électronique à balayage
NETD	Température équivalente de bruit
NRTL	Non-Random Two-Liquid
OD	1-Octadecanol
PA	Acide palmitique
PID	Proportionnel, Intégral, Dérivé
SA	Acide stéarique

SAM.SSA	Sugar Alcohol based Materials for Seasonal Storage Applications
SET	Stockage d'énergie thermique
SNR	Ratio Signal-Bruit
SUDOKET	Mapping, consolidation and dissemination of Key Enabling Technologies for the construction sector in the SUDOE space
SVD	Décomposition en valeurs singulières
TA	Analyse thermique
TD	1-Tetradecanol
UNIFAC	UNIQUAC Functional-group Activity Coefficients
UNIQUAC	UNIversal QUAsiChemical

Symboles grecs

Symbole	Description	Unité
α_m	Ratio de contribution de chaque fonction propre	(-)
β	Vitesse de chauffe	(K/min)
$\gamma_{L,i}$	Coefficient d'activité liquide du constituant i	(-)
$\gamma_{S,i}$	Coefficient d'activité solide du constituant i	(-)
Γ_k	Coefficient d'activité de groupe pour le groupe k dans le mélange	(-)
$\Delta C_{p,i}$	Chaleur spécifique	(J/kg/K)
$\Delta_r G^0$	Energie de Gibbs de réaction	(J/mol)
$\Delta H_{m,i}$	Enthalpie de fusion	(J/g, J/mol)
$\Delta H_{tr,i}$	Enthalpie de transition solide-solide	(J/g, J/mol)
$\Delta \lambda$	Bande de longueurs d'ondes	(μm)
Δt	Temps d'échantillonnage	(s)
ΔT_i	Ecart de température moyen pour la détermination de la transition i entre deux méthodes	(K, °C)
ΔT_{max}	Ecart de température maximum entre une mesure faite par IRT et une obtenue par une méthode de validation	(K, °C)

ΔT_{min}	Ecart de température minimum entre une mesure faite par IRT et une obtenue par une méthode de validation	(K, °C)
ε	Emissivité	(-)
θ_m	Fraction de surface du groupe m en phase liquide	(-)
λ	Longueur d'onde	(μm)
$\nu_{I,J,P}$	Coefficient stœchiométrique	(-)
$\nu_k^{(j)}$	Nombre de groupes fonctionnels k dans la molécule j	(-)
σ	Constante de Stefan-Boltzmann	($\text{W}/\text{m}^2/\text{K}^4$)
σ_i	Déviations standard pour la détermination de la transition i	(K, °C)
Σ	Matrice rectangulaire diagonale de valeurs singulières	(-)
φ	Angle d'observation	(°)
Ψ_{nm}	Paramètre d'interaction de groupe UNIFAC-Dortmund entre n et m	(-)
Ω_i	Valeur singulière	(a.u.)

Symboles latins

Symbole	Description	Unité
a_{12}	Coefficients d'ajustement de la méthode Margules-3-suffixes	(-)
a_{nm}	Coefficient d'interaction de groupe UNIFAC-Dortmund entre n et m	(K)
a.u.	Unité arbitraire	(a.u.)
b_{nm}	Coefficient d'interaction de groupe UNIFAC-Dortmund entre n et m	(-)
c_{nm}	Coefficient d'interaction de groupe UNIFAC-Dortmund entre n et m	(K^{-1})
F	Fonction objectif	(-)
G	Energie de Gibbs	(J)
G^E	Energie d'excès de Gibbs	(J)
G_{id}	Energie de Gibbs de mélange idéal	(J)
G_{ref}	Energies de Gibbs d'une phase à l'état de référence	(J)
i	Numéro de pixel	(-)
I,J	Constituants purs	(-)

I_d	Matrice identité	(-)
M	Masse molaire	(g/mol)
m_i	Masse de l'échantillon i	(g)
n	Nombre d'échantillons préparés	
n_i	Nombre total de pixels dans un échantillon	(-)
n_t	Nombre de mesures effectuées pour chaque pixel au cours de l'expérience	(-)
n_{tot}	Nombre de points expérimentaux constituant une transition	(-)
P	Composé péritectique	(-)
Q_k	Paramètre de la méthode UNIFAC-Dortmund pour le groupe fonctionnel k	(-)
R	Constante des gaz parfaits	(J/K/mol)
R_k	Paramètre de la méthode UNIFAC-Dortmund pour le groupe fonctionnel k	(-)
s	Signal acquis par la caméra infrarouge à la puissance $\frac{1}{4}$	(a.u.)
S	Matrice contenant tous les signaux infrarouges de chaque pixel d'un échantillon	(-)
\bar{s}	Valeur moyennée du signal infrarouge	(a.u.)
\tilde{s}	Signal infrarouge reconstitué à partir de fonctions propres	(a.u.)
\tilde{S}	Matrice S reconstituée à partir de fonctions propres	(-)
S_b	Signal infrarouge brut	(a.u.)
S_c	Coefficient de calibration pour l'estimation de l'enthalpie de fusion par IRT	(a.u.)
t	Coordonnée temporelle	(-)
T	Température	(K, °C)
t_{fin}	Durée totale de l'expérimentation IRT	(s)
$T_{m,i}$	Température de fusion	(K, °C)
$T_{n,calc}$	Température de transition calculée au point n	(K, °C)
$T_{n,exp}$	Température de transition mesurée expérimentalement au point n	(K, °C)
T_{onset}	Température de transition « onset » sur une courbe DSC	(K, °C)

T_{pic}	Température de transition « pic » sur une courbe DSC	(K, °C)
$T_{tr,i}$	Température de transition solide-solide	(K, °C)
\bar{T}_i	Température moyenne de la transition i	(K, °C)
U	Base singulière orthonormée spatiale	(-)
V	Base singulière orthonormée temporelle	(-)
W	Emittance	(W/m ²)
W_{cn}	Emittance d'un corps noir	(W/m ²)
x_i	Fraction molaire liquide du constituant i	(-)
X_m	fraction molaire de groupe pour le groupe m en phase liquide	(-)
Z	Fonction propre	(-)
z_i	Fraction molaire solide du constituant i	(-)

Introduction

Le diagramme de phases d'un matériau ou système de matériaux est une représentation graphique définissant les zones d'existences ou coexistences de phases en fonction de la température, de la pression et de la composition chimique. Ces phases se différencient par des états de la matière différents ou par des différences de structure. Comme évoqué par Campbell [1], les diagrammes de phases sont des outils d'intérêt majeur dans tous les domaines traitant de la science des matériaux et peuvent se distinguer en quatre principaux axes d'application : i) le développement de nouveaux matériaux répondant à un cahier des charges précis ; ii) la production et mise en œuvre de ces matériaux ; iii) le traitement thermique visant à obtenir certaines propriétés physiques, thermiques, ou chimiques ; iv) la prédiction de problèmes liés à la mise en œuvre du matériau. Ces quatre axes présentent une caractéristique commune : par la simple connaissance du diagramme de phases, il est possible à la fois d'augmenter de manière considérable le rendement des activités de recherche, de développement et de synthèse de matériaux tout en réduisant significativement le coût lié à ces activités.

Il existe de nombreuses méthodes permettant l'établissement des diagrammes de phases [2,3]. Ces méthodes, bien que bénéficiant de plusieurs décennies de mise en pratique et d'améliorations les ayant rendus fiables et précises, présentent un inconvénient majeur. En effet, elles se limitent généralement à l'étude d'un échantillon de matériau à la fois. Comme mentionné précédemment les besoins liés au développement de nouveaux matériaux répondent généralement à un cahier des charges bien précis. Celui-ci nécessite un screening, consistant en un passage en revue d'un nombre important de matériaux ou systèmes de matériaux dans le but de n'en retenir qu'une minorité répondant aux attentes. Cette étape de screening et l'établissement du diagramme de phases dans le cas de systèmes multi-composants sont par conséquent des processus relativement longs.

Afin de pallier cet inconvénient une méthode innovante basée sur la thermographie infrarouge a été développée [4]. Celle-ci a permis l'estimation de diagrammes de phases simples d'alcools de sucre [5] en une expérience de quelques heures seulement. Cette nouvelle technique, extrêmement prometteuse, est investiguée dans les travaux présents. Dans un premier temps, la méthode est mise à l'épreuve en étudiant son applicabilité pour l'établissement de diagrammes de phases de complexité croissante de systèmes de matériaux organiques. Plusieurs études sont ensuite menées, visant à évaluer l'influence de différents paramètres sur la qualité des résultats obtenus. Cette campagne d'essais vise notamment à identifier des conditions opératoires idéales pour la méthode. Enfin, de potentielles applications supplémentaires sont investiguées et les limites de la méthode sont explorées.

1. Contexte

Les travaux réalisés dans le cadre de cette thèse MESR ont également été financés par trois projets. Le premier est le Projet BioMCP (Projet Région Nouvelle-Aquitaine) qui porte sur l'identification, l'étude et la caractérisation de matériaux à changement de phase (MCP) organiques bio-sourcés pour le stockage d'énergie thermique (SET) en vue de leur intégration dans les enveloppes de bâtiments (systèmes passifs). Le second est le Projet SUDOKET (Projet Européen Interreg Sudoe) portant sur l'intégration des matériaux étudiés dans BioMCP dans des systèmes actifs de stockage d'énergie thermique (SET) pour une application aux bâtiments. Le dernier est le projet PHASE-IR (PICS – CNRS) visant à analyser les phénomènes de changement de phases par des techniques d'imagerie thermique.

Les MCP constituent un domaine de recherche très actif [6–15]. Le SET à base de MCP a été identifié comme un élément clé pour la future utilisation optimale des énergies renouvelables et l'amélioration des performances énergétiques des bâtiments [6,16]. Dans ce contexte, les matériaux organiques bio-sourcés, de par leur biodisponibilité [17,18], leur origine renouvelable et leur applicabilité dans de nombreux secteurs différents (alimentaire, cosmétique, pharmaceutique, biocarburant ...) [19], apparaissent comme des candidats prometteurs. Leur sélection se base sur des critères précis prenant en compte les propriétés thermiques et physiques des matériaux (température de transition, enthalpie, conductivité thermique, chaleur spécifique, composition eutectique, domaine de solubilité...) ainsi que des considérations liées à leur dangerosité et leur coût [20–23]. Ce processus de sélection est communément qualifié de screening. Dans le cadre de l'étude de systèmes multi-composants, l'étude des propriétés des matériaux nécessite l'établissement de leurs diagrammes de phases. Cette étape peut être réalisée par le biais de techniques expérimentales diverses [24] et est reconnue comme étant relativement exigeante et chronophage [22,25]. Il s'agit notamment d'une raison pour laquelle on a régulièrement recours à des techniques numériques afin de simplifier et accélérer cette étape [26–28].

Dans le cadre de l'étude et la caractérisation de MCP par une technique d'imagerie thermique réalisée dans cette thèse, deux familles principales de matériaux et leurs mélanges sont considérées : les acides gras et les alcools gras. Ces matériaux et leurs mélanges présentent des transitions de phases dans des gammes de températures d'intérêt en vue du maintien en température d'un bâtiment (chauffage/refroidissement, confort d'été). Le détail de la démarche ayant abouti à la sélection de ces deux familles est détaillée en annexe A1.

Les diagrammes de phases de systèmes de matériaux sont des cartographies en température et composition chimique définissant les zones d'existences et/ou coexistences de phases. Ces outils sont particulièrement intéressants en science des matériaux, notamment pour le développement de nouveaux matériaux et la compréhension de leur mise en œuvre. Les diagrammes de phases sont caractérisés par différents niveaux de complexité en fonction de la nature de phases présentes et des transitions entre ces phases. Afin de mieux appréhender les différents types de diagrammes retrouvés dans ces travaux, la Figure 1 recense trois représentations caractéristiques.

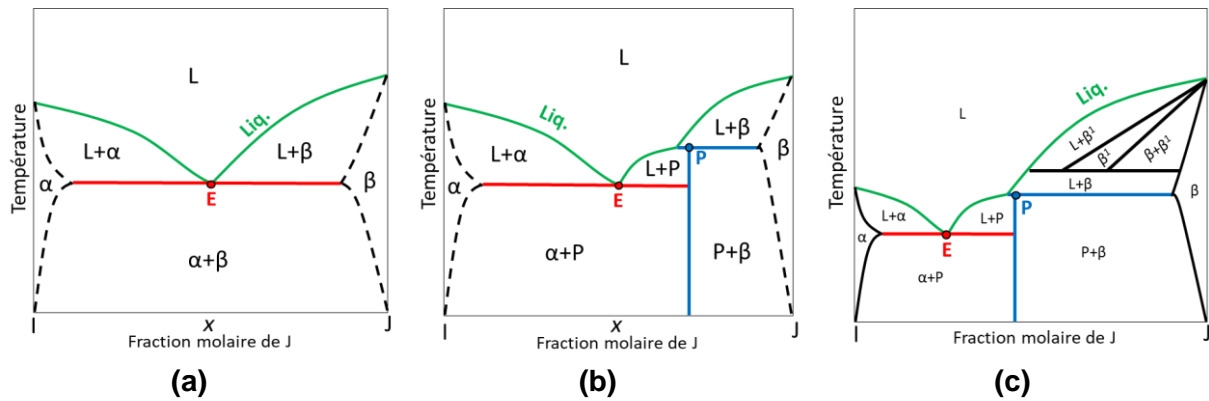


Figure 1 Représentation typique des diagrammes de phases des systèmes étudiés dans ces travaux

La Figure 1a illustre un diagramme de phases eutectique présentant un liquidus (vert) en deux parties se rejoignant en un point particulier appelé point eutectique (E). La composition eutectique est particulièrement recherchée en science des matériaux car il s'agit d'un mélange de matériau se comportant comme un corps pur lors de la fusion. L'existence de cette composition se traduit également par la présence d'une transition horizontale appelée transition eutectique (rouge).

Le diagramme de phases représenté sur la Figure 1b ajoute une complexité au diagramme précédent de par l'existence d'un domaine péritectique (P) qui entraîne l'apparition d'une nouvelle transition horizontale appelée transition péritectique (bleu). Cette transition influence par ailleurs la forme du liquidus.

La Figure 1c montre un diagramme de phases présentant une transition horizontale supplémentaire appelée transition métatectique liée à la transition de phases $\beta_1 \leftrightarrow L+\beta$. Ce type de diagrammes sera commenté plus en détail lorsqu'il sera retrouvé dans ces travaux.

1.1. Méthodes expérimentales d'établissement de diagrammes de phases

Les techniques expérimentales d'établissement de diagrammes de phases sont nombreuses [2,3,24,29,30]. De manière générale, il est possible de distinguer celles-ci en deux catégories distinctes. Les méthodes dites dynamiques et les méthodes dites statiques. Toutes les deux consistent à suivre l'évolution d'une propriété du matériau en fonction de la température. Dans le cas de méthodes dynamiques, cette mesure se réalise de manière continue pour une température évolutive. Dans le cas de méthodes statiques, la mesure s'effectue en plusieurs fois, à différents paliers isothermes. Une transition de phase détectée par le biais de ces méthodes se caractérise par une variation importante de la propriété observée.

Parmi les méthodes statiques, on retrouve principalement les méthodes optiques ou de spectroscopie pour lesquelles il est possible de caractériser la structure d'un échantillon de manière observationnelle à différentes échelles (microscopie optique, microscopie électronique à balayage ou MEB) ou à partir de l'obtention d'un spectre (Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier ou FTIR, Diffraction de poudre à Rayons X ou DRX)

[29,31–33]. Parmi les méthodes dynamiques, on retrouve essentiellement les techniques de calorimétrie pour lesquelles une propriété d'un échantillon liée à la chaleur est mesurée comme la température (Analyse Thermique et Analyse Thermique Différentielle ou TA/DTA) ou un flux de chaleur (Calorimétrie Différentielle à Balayage ou DSC) [30,34–36]. Ces méthodes bénéficient d'un avancement technologique important lié à leur utilisation depuis de nombreuses années dans des applications multiples. La variété des méthodes existantes s'explique par la diversité des matériaux pouvant être étudiée ainsi que par l'intérêt porté aux propriétés observées. Bien que ces méthodes soient relativement précises, elles présentent toutes le défaut majeur d'être extrêmement chronophages. En effet, même les méthodes dynamiques qui sont relativement plus rapides que les statiques ne permettent de manière générale que l'étude d'un échantillon à la fois. On retrouve ainsi seulement quelques exemples d'analyse simultanée de plusieurs échantillons. Ces quelques exemples considèrent par ailleurs rarement plus de 3 échantillons et impliquent systématiquement soit une perte drastique de précision, soit limitent la méthode à une utilisation en mode statique [37,38].

Ainsi, un diagramme de phases fiable, construit à partir de données récoltées pour un nombre important d'échantillons, ne peut être obtenu qu'à la suite d'une longue campagne d'essais. De plus, en règle générale, un diagramme de phases ne peut être considéré fiable que si les résultats obtenus par le biais d'au moins deux méthodes différentes coïncident, ce qui allonge encore davantage le temps d'établissement d'un diagramme de phases [1,24].

En fonction de l'application visée, on peut être amené à ne rechercher qu'une caractéristique particulière du système de matériaux, que ce soit une composition spécifique (eutectique, péritectique ...) ou une propriété du mélange (transition de phases, domaine de solubilité, séparation de phases ...). Dans ce cadre, l'établissement précis de diagrammes de phases complets par le biais des méthodes standards s'accompagne généralement d'un grand nombre de mesures superflues et par conséquent d'une perte de temps considérable.

Certaines techniques ont été développées afin de limiter le nombre d'essais requis. On retrouve la méthode T-History [39], visant à évaluer simultanément les propriétés thermiques d'échantillons multiples, ou encore la méthode du triangle de Tammann [40], une méthode graphique permettant d'interpoler des compositions particulières (eutectique, péritectique...) et des limites de solubilité à partir de mesures expérimentales d'enthalpies de transitions. Si ces méthodes peuvent s'avérer intéressantes dans certains cas, elles restent encore limitées à des systèmes relativement simples permettant une interprétation fiable des résultats expérimentaux. Dans le cas de systèmes plus complexes, leur mise en œuvre est plus discutable et nécessite généralement une quantité de données très importante afin d'avoir des estimations fiables [40].

1.2. Modélisation thermodynamique des équilibres de phases

La détermination expérimentale de diagrammes de phases et la modélisation d'équilibre de phases sont deux pratiques complémentaires. Comme pour les diagrammes de phases, la simulation de l'équilibre solide-liquide (ESL) est d'une utilité primordiale dans l'industrie par exemple pour la conception de procédés de cristallisation ou pour la synthèse de matériaux. Elle permet l'identification de propriétés particulières du mélange comme la miscibilité des espèces en solution, la formation de composés intermoléculaires ou de solvants ou encore la présence de polymorphisme. La quantité importante de facteurs et variables pouvant influencer cet équilibre fait de la modélisation ESL une modélisation des plus complexes [41].

Afin de s'affranchir du besoin d'utilisation des méthodes expérimentales, qui comme on a pu le voir s'avère chronophage, on a souvent recours à des outils de modélisation permettant de prédire les équilibres de phases à partir de données préexistantes pour les espèces étudiées. Dans cette étude, on retrouve deux approches différentes [42–45] : les modèles basés sur l'énergie d'excès de Gibbs (UNIQUAC, Wilson, NRTL, Margules, UNIFAC) et ceux basés sur l'énergie de Gibbs molaire (CALPHAD).

La méthode CALPHAD est une puissante méthode permettant la modélisation d'équilibres de systèmes multi-composants pouvant présenter un grand nombre de phases et ce pour une grande plage de températures. Cette méthode repose sur des bases de données conséquentes incorporant les énergies de Gibbs de différentes phases d'un grand nombre de composés purs [43]. Cette méthode est utilisée industriellement avec notamment Thermo-Calc [46], FactSage [47], PandaT [48] et ne comporte par conséquent quasi-intégralement que des bases de données issues de besoins de l'industrie. Ainsi, les données concernant les matériaux organiques sont très rares voire inexistantes. Ceci rend l'utilisation de cette méthode relativement limitée pour l'étude des systèmes organiques. La forme générale du modèle d'équilibre de phases pour la méthode CALPHAD [49] est donnée par l'Equation 1 ci-après.

$$G = G_{ref} + G_{id} + G^E \quad (1)$$

avec G l'énergie de Gibbs du système étudié, G_{ref} les énergies de Gibbs des constituants purs pour les phases en question et à l'état de référence, G_{id} l'énergie de Gibbs de mélange idéale et G^E l'énergie d'excès de Gibbs traduisant la non-idéalité de la solution.

Des modèles sensiblement différents ont été développés en parallèle afin de pallier cette limite. Ces modèles (UNIQUAC, Wilson, NRTL, Margules, UNIFAC) dérivent de la relation de Gibbs-Duhem et du fait que la fugacité en solution solide et solution liquide sont égales à l'équilibre [50,51]. Leur utilisation est généralement limitée à des systèmes ne présentant que quelques phases différentes et pour des températures inférieures à 400K. Pour toute forme existante, la résolution du modèle passe généralement par la détermination de coefficients d'activités. Celle-ci nécessite l'existence de données expérimentales afin d'ajuster la valeur de ces paramètres à partir de nouvelles données ou d'en prédire l'évolution à partir de données préexistantes pour les espèces étudiées.

La forme générale du modèle utilisé pour simuler l'ESL d'un système binaire [51–53] est donnée en Equation 2. La démonstration de l'obtention de la forme de ce modèle est, elle, faite en annexe A2.

$$\ln\left(\frac{x_i\gamma_{L,i}}{z_i\gamma_{S,i}}\right) = \frac{\Delta H_{m,i}}{R}\left(\frac{1}{T_{m,i}} - \frac{1}{T}\right) + \frac{\Delta C_{p,i}}{R}\left(\frac{T_{m,i}}{T} - \ln\left(\frac{T_{m,i}}{T}\right) - 1\right) + \sum_{tr=1}^n \left(\frac{\Delta H_{tr,i}}{R}\left(\frac{1}{T_{tr,i}} - \frac{1}{T}\right) + \frac{\Delta C_{p,i}}{R}\left(\frac{T_{tr,i}}{T} - \ln\left(\frac{T_{tr,i}}{T}\right) - 1\right)\right) \quad (2)$$

avec x_i la fraction molaire liquide de l'espèce i , $\gamma_{L,i}$ le coefficient d'activité liquide de l'espèce i , z_i la fraction molaire solide de l'espèce i , $\gamma_{S,i}$ le coefficient d'activité solide de l'espèce i , $\Delta H_{m,i}$ la chaleur latente de fusion de l'espèce i , $T_{m,i}$ la température de fusion de l'espèce i , $\Delta C_{p,i}$ la variation de chaleur spécifique, $\Delta H_{tr,i}$ l'enthalpie de transition polymorphique, $T_{tr,i}$ la température de transition polymorphique et R la constante des gaz parfaits.

Parmi les paramètres intervenant dans ce modèle, les enthalpies et les températures de fusion des espèces pures sont pré-requises et généralement relativement bien connues. Si les chaleurs spécifiques le sont moins, il est en souvent possible de supposer négligeable la composante faisant intervenir cette grandeur. Celle-ci ne varie en général pas drastiquement surtout si l'on travaille dans une gamme de températures relativement restreinte (typiquement quelques dizaines de degrés) [50]. De plus, les fractions molaires solides et les coefficients d'activité associés sont généralement peu connus. Ces termes traduisent l'existence d'une miscibilité des espèces en phase solide. Les domaines de solubilité sont complexes à identifier même avec les techniques de caractérisation standard, c'est pourquoi des efforts de recherche sont en cours visant à les modéliser [53–55]. Il est souvent considéré que les espèces ne sont pas solubles en phase solide et que par conséquent le terme $z_i\gamma_{S,i}$ est négligeable (égal à l'unité). Ces considérations amènent à formuler le modèle sous la forme décrite en Equation 3.

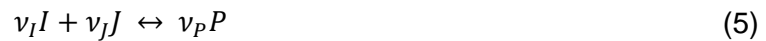
$$\ln(x_i\gamma_{L,i}) = \frac{\Delta H_{m,i}}{R}\left(\frac{1}{T_{m,i}} - \frac{1}{T}\right) + \sum_{tr=1}^n \frac{\Delta H_{tr,i}}{R}\left(\frac{1}{T_{tr,i}} - \frac{1}{T}\right) \quad (3)$$

Si cette forme est plus courante, en particulier pour des systèmes présentant des espèces polymorphiques, les transitions polymorphiques sont difficilement identifiables. L'influence qu'ont celles-ci sur la modélisation du liquidus est par conséquent négligée dans la plupart des cas. Le modèle présenté en Equation 4 est ainsi la forme la plus répandue dans la littérature pour la simulation de l'ESL [51,52,56–58].

$$\ln(x_i\gamma_{L,i}) = \frac{\Delta H_{m,i}}{R}\left(\frac{1}{T_{m,i}} - \frac{1}{T}\right) \quad (4)$$

La formation de complexes solides tels que les composés péritectiques par exemple, est courante dans les systèmes organiques [59–61]. L'existence de ces complexes affecte le liquidus et nécessite l'ajout d'une contrainte au modèle afin de la prendre en compte. La méthode, reprise à de maintes occasions dans la littérature [51,58,62,63], consiste à

considérer cette transition péritectique comme le résultat d'une réaction stœchiométrique entre les deux espèces pures I et J aboutissant à la formation d'une nouvelle espèce P. Cette réaction est donnée en Equation 5.



avec v_I , v_J et v_P les coefficients stœchiométriques de la réaction. La connaissance de ces coefficients nécessite forcément des données expérimentales. Dans la suite de ces travaux, nous considérons les stœchiométries données dans [59–61].

La présence de cette réaction nécessite la création d'un modèle spécifique pour la simulation du liquidus affecté par la transition péritectique comme décrit dans [51,58,62,63] et introduisant un terme d'ajustement assimilé à l'énergie de Gibbs de la réaction $\Delta_r G^0$. L'Equation 6 présente ce modèle.

$$\sum_i \ln(x_i \gamma_{L,i}) = \sum_i v_i \left(\frac{\Delta H_{m,i}}{R} \left(\frac{1}{T_{m,i}} - \frac{1}{T} \right) + \sum_{tr=1}^n \left(\frac{\Delta H_{tr,i}}{R} \left(\frac{1}{T_{tr,i}} - \frac{1}{T} \right) \right) \right) - \frac{\Delta_r G^0}{RT} \quad (6)$$

On notera que cette dernière inclut l'effet des transitions solides-solides. Si celles-ci sont inconnues ou négligeables, ce terme disparaît dans l'Equation 6.

1.3. Intérêt d'une méthode d'estimation basée sur la thermographie infrarouge

Compte tenu de la quantité importante de matériaux et de systèmes de matériaux à étudier dans le cadre de la phase de screening, il apparaît évident que les méthodes de caractérisation standards sont inadaptées. Les systèmes de matériaux organiques sont relativement peu représentés que ce soit dans la littérature ou dans les bases de données. Ceci rend l'utilisation de méthodes de modélisation restreintes à de la validation. Le passage en revue des différentes compositions d'un système de matériaux à la recherche d'une propriété précise n'est pas envisageable comme évoqué précédemment. Une méthode permettant d'obtenir un diagramme de phases approché de manière plus rapide doit ainsi être envisagée. Dans le cadre du projet européen FP7 SAM.SSA [64], une méthode basée sur la thermographie infrarouge (méthode IRT) a été employée pour l'estimation accélérée du diagrammes de phases simples de systèmes binaires d'alcools de sucre [4,5]. L'utilisation de cette méthode innovante a permis en une seule expérience de moins de 2 heures, l'établissement d'un diagramme de phases approché complet. L'objectif du projet était d'identifier et caractériser les compositions eutectiques de systèmes binaires d'alcools de sucre. La méthode IRT a permis l'identification d'une trentaine de compositions eutectiques approchées qui ont ensuite été raffinées par mesures DSC. Cette méthode a ainsi participé à drastiquement réduire la durée de cette étape de screening qui aurait requis plusieurs semaines pour chaque système étudié avec l'emploi de techniques standards. L'objectif de la méthode IRT est essentiellement le même que celui de la méthode du triangle de Tammann précédemment évoquée : identifier les domaines de phases d'un système multi-

composants de manière accélérée. Pour la méthode de Tammann, il s'agit d'identifier ces domaines par interpolation à partir d'un nombre limité de mesures expérimentales précises. La méthode IRT vise quant à elle à identifier ces mêmes domaines à partir d'un grand nombre de mesures expérimentales approchées faites en une seule et même expérience, limitant ainsi l'utilisation des méthodes standards à du raffinement.

Extrêmement prometteuses pour les applications ayant des contraintes de temps exigeantes, cette méthode est le sujet de mes travaux de thèse. Son application à des systèmes organiques présentant des diagrammes de phases de complexité croissante est étudiée. En parallèle, la méthode est optimisée *via* plusieurs études paramétriques visant à évaluer l'influence des conditions opératoires sur ces résultats. De potentielles applications supplémentaires sont investiguées et ses limites sont abordées.

2. Etablissement de diagrammes de phases par thermographie infrarouge

2.1. Principe de la méthode

La méthode d'établissement de diagrammes de phases par thermographie infrarouge (méthode IRT) fait partie des méthodes dites dynamiques. Elle se situe à la frontière entre techniques calorimétriques et observatoires. En effet, celle-ci exploite une caméra infrarouge afin de mesurer une grandeur proportionnelle à l'émittance ou au flux radiatif par unité de surface [65–67] selon l'Equation 7.

$$S_b(i, t) = C \times W(i, t) \quad (7)$$

avec S_b le signal infrarouge mesuré pour le pixel i au temps t , C une constante et W l'émittance du pixel i .

La caméra infrarouge permet l'acquisition d'images à une certaine fréquence. Chaque image acquise est composée d'un nombre de pixels dépendant du détecteur. A chaque instant t et pour chaque pixel i , un signal est enregistré. Son évolution peut être suivie afin d'identifier l'apparition d'éventuelles transitions dans un échantillon filmé soumis à une variation de température. L'avantage de la méthode réside dans sa capacité à acquérir les données d'un nombre important d'échantillons tant que ceux-ci font partie de la scène thermique observée et que le comportement de chaque échantillon n'affecte pas celui des échantillons voisins.

Pour un corps noir (parfait absorbeur et émetteur de radiations pour toutes les longueurs d'ondes), l'émittance s'exprime selon l'Equation 8.

$$W_{cn}(T) = \sigma T^4 \quad (8)$$

avec W_{cn} l'émittance d'un corps noir, T la température et σ la constante de Stefan-Boltzmann.

En réalité, des corps qualifiés de gris sont observés. L'émittance réelle du corps se calcule alors selon la relation de Stefan-Boltzmann en fonction de l'émissivité, grandeur adimensionnelle entre 0 et 1 et traduisant le rapport entre l'émittance réelle d'un objet et celle de celui-ci en tant que corps noir (voir Equation 9).

$$W(i, T) = \varepsilon(i, \varphi, T) \sigma T^4 \quad (9)$$

avec ε l'émissivité du corps gris observé à un angle d'orientation φ sur la bande de longueurs d'ondes $\Delta\lambda$.

Cette relation considère l'objet observé comme une source lambertienne. Un corps lambertien se caractérise par une diffusion isotrope de la radiance et par extension de l'émittance selon la loi de Lambert. Si cette considération est valide pour les corps noirs, en toute rigueur, l'émittance d'un corps gris observé sur une bande de longueurs d'ondes donnée dépend également de l'angle d'observation. L'Equation 10 traduit cet aspect et la Figure 2 illustre ce phénomène.

$$W_{\Delta\lambda}(i, \varphi, T) = \int_{\Delta\lambda} \varepsilon(i, \varphi, T) \times \frac{\partial W_{cn}}{\partial \lambda}(i, \lambda, T) d\lambda \quad (10)$$

avec $W_{\Delta\lambda}$ l'émittance du corps gris observé à un angle d'orientation φ sur la bande de longueurs d'ondes $\Delta\lambda$.

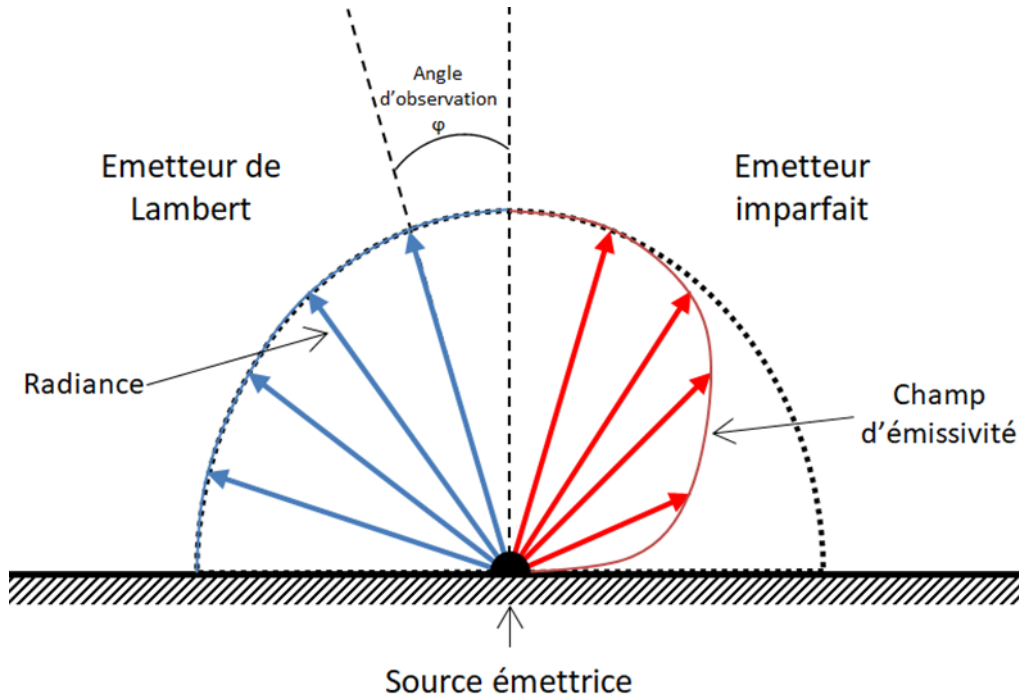


Figure 2 Influence de l'angle d'observation φ sur la radiance et l'émissivité pour une source lambertienne et une source imparfaite (adapté de [66])

Il est à noter que l'influence de cet angle d'observation n'est seulement important que pour des angles relativement élevés ($>50^\circ$) [68–71]. Ainsi, avec des précautions d'emploi adaptées, il est possible de supposer cette influence comme négligeable et de considérer par conséquent une émissivité uniforme dans l'objet observé comme cela est le cas dans l'Equation 9. Cela suppose évidemment que le matériau et la structure (rugosité, imperfections ...) sont homogènes pour l'objet en question.

Ces considérations prises en compte, il est alors possible d'exprimer un signal infrarouge mesuré évoluant de manière quasi-linéaire en fonction de la température selon l'Equation 11. Cette quasi-linéarité suppose que l'émissivité d'une phase est relativement constante en fonction de la température. Cette supposition dépend du matériau et est valable sur des plages de températures réduites (quelques dizaines de degrés).

$$s(i, T) = S_b(i, T)^{1/4} = B \times T \quad (11)$$

avec s le signal enregistré par la caméra infrarouge à la puissance $1/4$ et B un coefficient variant avec l'émissivité elle-même fonction de la température.

2.2. Dispositif et protocoles expérimentaux

2.2.1. Dispositif expérimental

Le protocole expérimental lié à cette méthode consiste en l'observation de multiples échantillons de matériaux ou systèmes des matériaux, répartis sous forme de gouttes sur une plaque thermiquement conductrice. Par la suite l'observation de la plaque supposera l'étude des gouttes-échantillons déposées sur celle-ci. Le schéma du montage expérimental est donné en Figure 3.

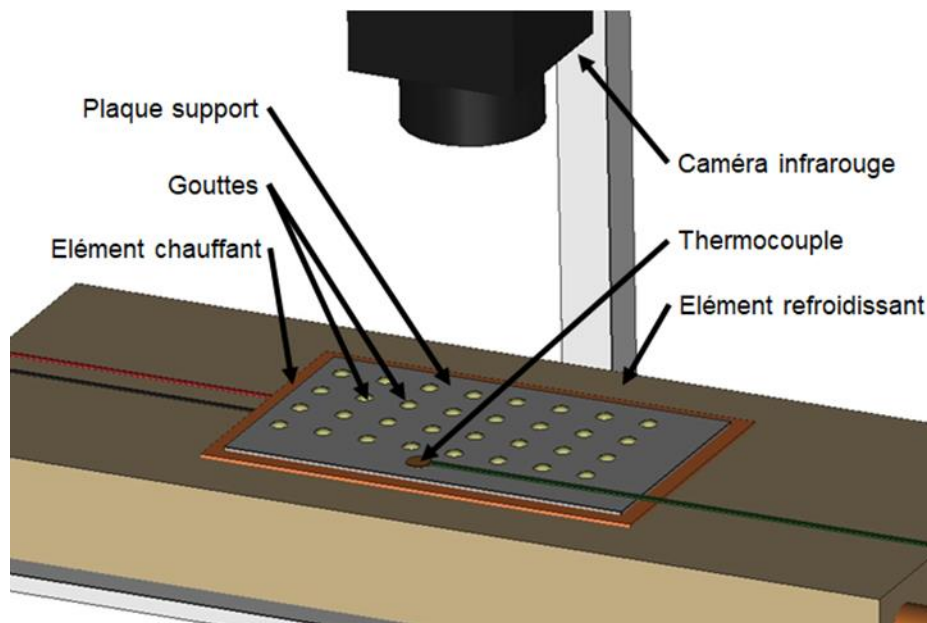


Figure 3 Schéma du dispositif expérimental

Un ensemble de gouttes de matériaux (dont la préparation est décrite en sous-section 2.2.2) est disposé sur une plaque thermiquement conductrice de dimensions 110 mm x 75 mm x 1 mm. Celle-ci est placée sur un système de régulation de température constitué d'une résistance chauffante Capttec de 4.96 Ω et d'un échangeur de chaleur à tubes alimenté par un fluide caloporteur maintenu à -5°C. Ce système de chauffe-refroidissement permet un contrôle en température *via* un régulateur PID. Ce dernier permet l'ajustement de la puissance fournie à l'élément chauffant en fonction d'un relevé dynamique en température réalisé grâce à un thermocouple disposé sur la plaque conductrice. La communication entre ces différents éléments est gérée par le logiciel LabVIEW. Le système assure ainsi par défaut un contrôle de température entre 0 et 200°C avec une incertitude liée au thermocouple de 1.5°C. Une caméra infrarouge positionnée à l'aplomb de la plaque permet l'acquisition de la scène thermique lors du protocole de chauffe. Dans cette étude, deux caméras sont utilisées : un photodétecteur refroidi FLIR X6580 SC et un microbolomètre OPTRIS PI 450. En fonction du capteur utilisé, les films sont obtenus grâce aux logiciels ResearchIR pour la caméra FLIR et à l'aide de MATLAB pour la caméra OPTRIS. Il est également à noter que le dispositif est monté sur un système anti-vibration afin de limiter le mouvement de la plaque au cours de l'expérience.

2.2.2. Protocole de préparation des échantillons

Pour chaque système de matériaux étudié, n compositions différentes sont préparées à partir d'espèces pures, allant de 0 à 100% en pourcentage molaire (par différents pas de pourcentage molaire). Dans ce travail, toutes les compositions d'échantillons sont données en fraction molaire. Pour chaque échantillon, une masse de 200 mg est préparée selon le protocole suivant. L'espèce I ayant la température de fusion la plus faible est pesée en premier dans une coupelle en aluminium à l'aide d'une balance de précision Mettler Toledo ayant une incertitude de 0.03 mg. Le constituant pur I est fondu puis repesé après solidification afin de s'assurer qu'aucune perte de masse ne s'est produite. La masse complémentaire d'espèce J pour l'obtention de la composition voulue est alors ajoutée à la coupelle. L'ensemble est alors fondu, puis repesé une nouvelle fois après solidification.

Une fois toutes les compositions du système binaire à tester préparées, elles sont fondues et mélangées méticuleusement de manière à obtenir un mélange homogène. Ensuite, une goutte liquide de chaque composition est déposée manuellement sur la plaque chauffée thermiquement conductrice. La dépose des gouttes est réalisée de manière à obtenir des gouttes de mêmes dimensions (environ 5 mm de diamètre) et régulièrement espacées (environ 1 cm entre chaque échantillon). Les paramètres liés à la disposition des échantillons ont été choisis de manière à :

- i) Pouvoir inclure un maximum d'échantillon sur une même plaque
- ii) Eviter les interactions entre échantillons

Une fois la dépose complétée, la plaque est refroidie naturellement à température ambiante jusqu'à la cristallisation de toutes les gouttes. Un exemple de plaque sur laquelle les gouttes ont été déposées est visible en Figure 4.

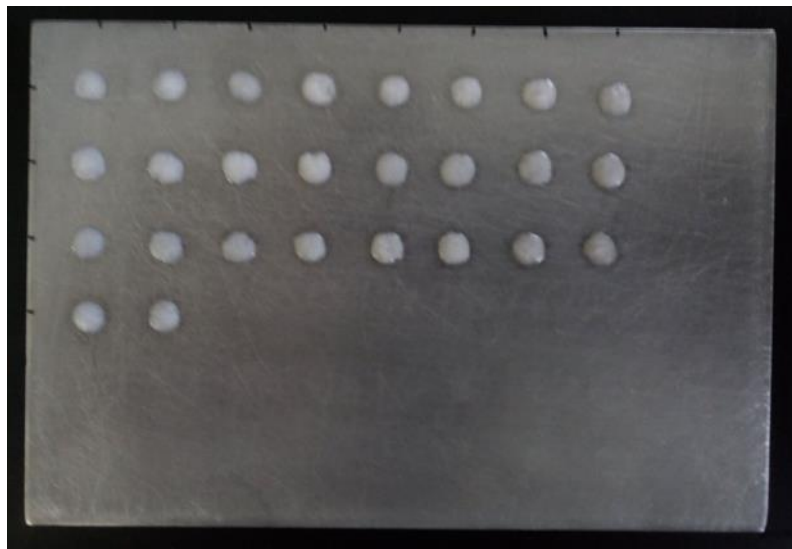


Figure 4 Plaque support en aluminium contenant 26 gouttes correspondant à 26 compositions différentes d'un système binaire

2.2.3. Expériences

Le protocole expérimental est identique à celui décrit dans [4,5]. La plaque décrite précédemment est placée sur le système de chauffe-refroidissement. Elle est soumise à un protocole de chauffe commençant par un palier isotherme à une température T_{\min} , 25°C en dessous de la température de fusion la plus basse parmi les deux constituants du système étudié. Ce palier dure jusqu'à ce qu'une température stable soit établie, assurant l'homogénéité de la température dans toute la plaque, entre la plaque et les gouttes et entre les gouttes elles-mêmes. La plaque est alors soumise à une montée en température à une vitesse de chauffe β de 1 °C/min, choisie suffisamment basse encore une fois pour s'assurer de l'homogénéité en température entre les gouttes et la plaque support et dans les gouttes elles-mêmes. Cette rampe se finit à une température T_{\max} , 10 °C au-dessus de la température de fusion la plus élevée des deux constituants et est suivie ici aussi d'un palier isotherme. Le schéma du protocole de chauffe est visible Figure 5.

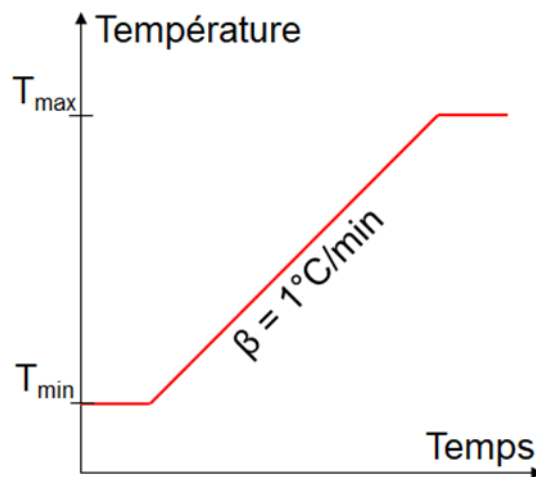


Figure 5 Protocole de chauffe typiquement utilisé pour la méthode IRT

Tout au long de cette chauffe, une caméra infrarouge disposée à l'aplomb de la plaque, enregistre un film de la scène thermique à une fréquence donnée (typiquement 7-10 Hz) avec une résolution (donc une taille de pixel) dépendant du modèle de caméra utilisé. La distance de l'objectif de la caméra par rapport à la plaque observée peut être amenée à varier en fonction du nombre de gouttes étudiées ou des dimensions de la plaque support mais, à part si spécifié autrement, cette distance est fixée à environ 50 cm dans les travaux présentés ci-après.

On notera que le dispositif et le protocole décrits font intervenir un nombre important de paramètres (type de caméra, rythme de chauffe, fréquence d'acquisition, disposition et morphologie des gouttes, matériau support) pouvant influencer de manière directe ou indirecte la qualité des résultats obtenus par le biais de la méthode IRT. L'impact de ces différentes conditions opératoires sera évalué dans le cadre de ces travaux (voir Section 4).

2.3. Traitement des données

L'identification d'une transition de phase dans le signal infrarouge acquis s'associe à une variation brusque de l'émissivité du matériau (à travers le coefficient B, voir Equation 11). Ce principe s'apparente indirectement à ce qui peut s'observer dans les applications de spectroscopie infrarouge dédiées à l'étude du changement de phase [29,31,32,72]. Un changement de phase s'accompagne en effet de modifications structurelles qui impactent le spectre infrarouge du matériau et par conséquent son émissivité.

L'acquisition du film infrarouge à la fréquence d'acquisition mentionnée précédemment génère une quantité importante d'information nécessitant le développement et l'utilisation de traitements numériques avancés. Les différentes étapes de traitement décrites ci-après sont réalisées sur MATLAB et exploitent les Toolbox : Image Processing et Symbolic Math.

2.3.1. Traitement d'images

La seule acquisition du film infrarouge des gouttes-échantillons déposées sur la plaque lors de la rampe de chauffe ne suffit pourtant pas pour l'exploitation immédiate des données. Au préalable, une étape de traitement d'images doit être effectuée. L'ensemble des étapes nécessaires à ce traitement est résumé en Figure 6. L'objectif étant d'analyser l'évolution du signal infrarouge pour chaque échantillon individuellement, il est primordial de pouvoir distinguer les gouttes du reste de la scène thermique (processus de segmentation, Figure 6b) ainsi que les gouttes entre elles (processus de labélisation, Figure 6c). En fonction de la plage de températures étudiée et de la fréquence d'acquisition choisie, une séquence importante d'images est enregistrée. Afin de pouvoir séparer les gouttes du reste la plaque, il faut s'assurer d'obtenir une segmentation fiable à tout instant.

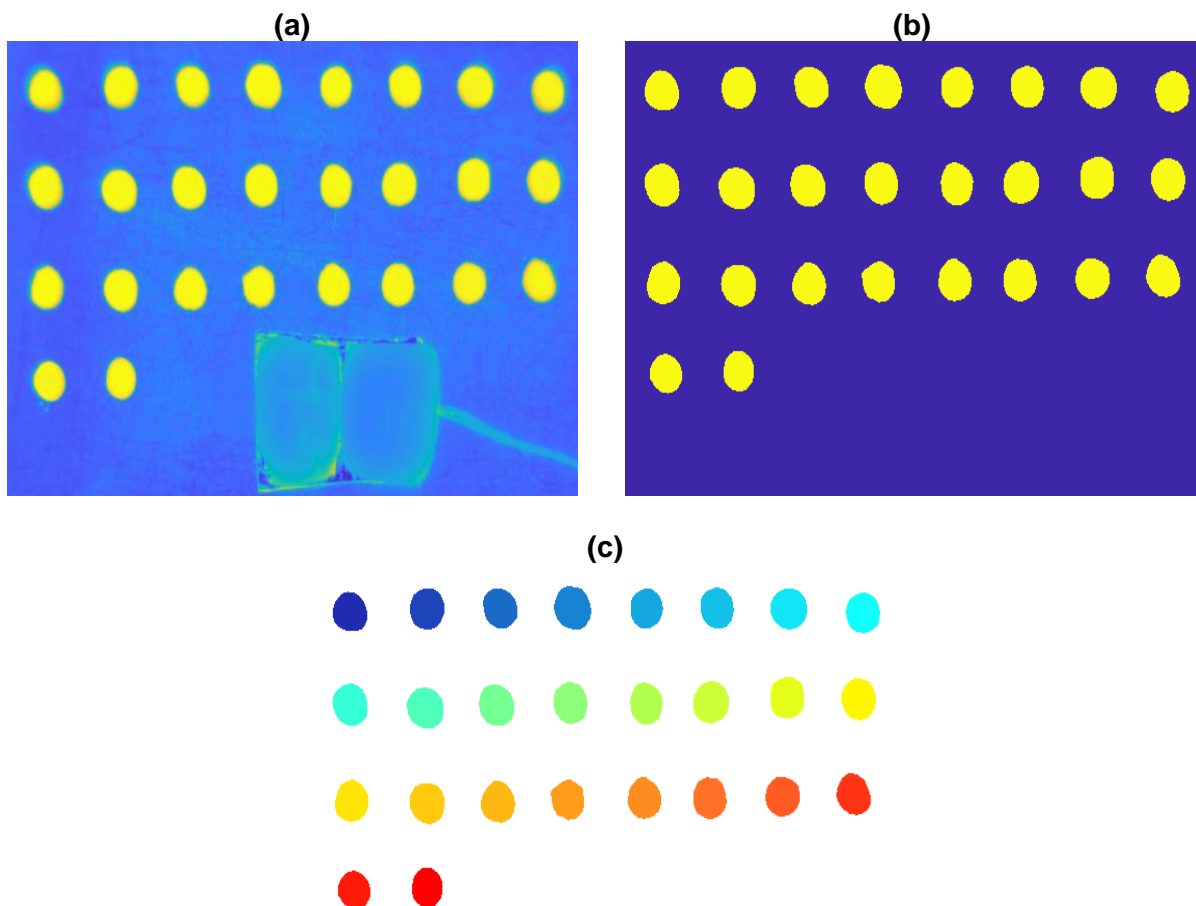


Figure 6 Etapes du traitement d'images : (a) Extraction de l'image infrarouge brute ; (b) Segmentation : différenciation entre les gouttes et le reste de la plaque ; (c) Labélisation : identification et tri des gouttes par composition molaire

Pour ce faire, il faut dans un premier temps obtenir une cartographie moyenne de la plaque dans le temps. La valeur moyennée du signal \bar{s} est calculée à partir de l'Equation 12.

$$\forall i, \quad \bar{s}(i) = \frac{\int_{t=0}^{t_{fin}} s(i, t) dt}{t_{fin}} \quad (12)$$

avec i l'identification d'un pixel, $\bar{s}(i)$ la valeur moyennée du signal au pixel i , t_{fin} la durée d'acquisition.

Suite à l'obtention de cette image moyenne, une valeur seuil est identifiée de manière à binariser l'image. Ainsi, tout pixel dont le signal moyenné est supérieur (ou inférieur en fonction de l'émissivité du matériau support) à la valeur seuil, appartient à une goutte et se voit attribuer la valeur 1. Tout autre pixel se voit attribuer la valeur 0. Ce processus permet l'obtention d'une image binaire comme celle apparaissant en Figure 6b et permet l'identification des pixels associés à un échantillon. Une fois les pixels attribués à leur goutte respective, il s'agit d'identifier les gouttes entre elles en fonction de leur nature ou composition. Cette manipulation prend principalement en compte des considérations géométriques. Le protocole est détaillé dans [73] et permet d'aboutir à un arrangement ordonné des gouttes comme illustré en Figure 6c.

2.3.2. Traitement du signal

La Figure 7a montre l'évolution du signal s pour un corps pur présentant une unique transition et la Figure 7b, pour un mélange en présentant plusieurs.

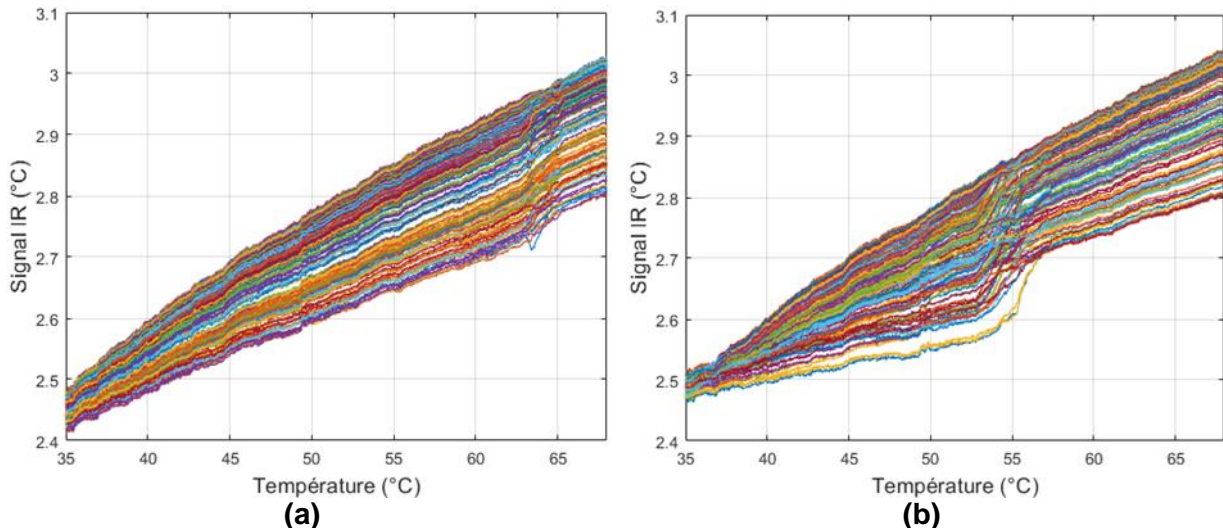


Figure 7 Signal infrarouge de chaque pixel contenu dans l'image d'une goutte : (a) d'un échantillon d'Acide palmitique pur ; (b) d'un mélange 30mol% Acide palmitique + 70mol% 1-Octadecanol

En fonction des conditions opératoires (taille des gouttes, résolution de la caméra ...), une goutte peut être constituée de centaines de pixels. L'interprétation des données est alors particulièrement compliquée comme on peut le voir en Figure 7. Il est d'ailleurs particulièrement compliqué au vu de la Figure 7b de se rendre compte que l'échantillon subit plusieurs transitions de phases au cours de la chauffe.

Une étape de traitement du signal est par conséquent requise afin de rendre possible une interprétation fiable des signaux infrarouges. Pour cela nous appliquons une décomposition en valeurs singulières ou SVD (pour Singular Value Decomposition). La technique de SVD est une méthode couramment utilisée en traitement d'images et du signal [74–77] et est particulièrement utile pour la compression de données, le filtrage de bruit de mesure, le regroupement et la classification de données dans les cadre de problèmes multi-variables de grande dimension.

Dans notre cas, prenons une goutte composée de n_i pixels caractérisée pour tout i appartenant à $[1, \dots, n_i]$ et à tout instant t par un signal infrarouge $s(i, t)$. Pour une durée d'acquisition t_{fin} et une durée d'échantillonnage Δt , il existe une série de temps discrétisée $t = [t_0 = 0, \dots, t_n = t_{n-1} + \Delta t, \dots, t_{fin}]$ contenant n_t éléments. Il est ainsi possible d'exprimer l'ensemble des signaux d'une goutte sous forme d'une matrice $S(t)$ $[n_i \times n_t]$ contenant dans chaque ligne le signal infrarouge dans le temps d'un pixel $s(i, t)$.

La SVD permet l'approximation d'un système de dimension élevée par un autre de dimension nettement plus faible.

Pour la matrice des signaux S , la SVD se formule selon l'Equation 13 :

$$S(t) = U\Sigma V^t \quad (13)$$

avec U une base singulière orthonormée de dimension $n_i \times n_i$ (respectant $UU^t = I_d$ avec I_d la matrice identité), V une base singulière orthonormée de dimension $n_t \times n_t$ (respectant $VV^t = I_d$ avec I_d la matrice identité) et Σ une matrice rectangulaire diagonale de dimension $n_i \times n_t$ dont la diagonale est constituée des n_i valeurs singulières $[\Omega_1, \Omega_2, \dots, \Omega_{n_i}]$ telles que $\Omega_1 \geq \Omega_2 \geq \dots \geq \Omega_{n_i}$.

Il s'agit alors de simplifier le problème par troncature en approximant la matrice S par une matrice \tilde{S} à partir d'un nombre fini k de fonctions propres avec $k \ll n_i$.

Exprimons S sous la forme décrite par l'Equation 14.

$$S(t) = UZ(t) \quad (14)$$

avec Z une matrice orthogonale de dimension $n_i \times n_t$ contenant les séries temporelles $Z_i(t)$ représentant les fonctions propres du signal.

Si l'on s'en réfère à l'Equation 15, il est possible d'exprimer le signal temporel d'un pixel $s(i, t)$ comme une combinaison linéaire de fonctions propres :

$$s(i, t) = \sum_{m=1}^{n_i} U(i, m) Z_m(t) \quad (15)$$

Il peut être démontré facilement que la somme des valeurs singulières au carré correspond à l'énergie totale au sens d'un signal des séries temporelles dans S (Equation 16) [78]. Il est ainsi possible d'isoler un ratio α_m , représentatif du poids d'une fonction propre dans la combinaison linéaire reconstituant la série temporelle s en Equation 15. Ce ratio s'exprime selon l'Equation 17.

$$\sum_{i=1}^{n_i} \Omega_i^2 = \sum_{i=1}^{n_i} \int_{t_0}^{t_{fin}} s^2(i, t) dt \quad (16)$$

$$\alpha_m = \frac{\Omega_m^2}{\sum_{i=1}^{n_i} \Omega_i^2} \quad (17)$$

Pour illustrer cet aspect, les 80 premiers ratios de contribution α_m pour les deux gouttes de corps pur et de mélange binaire apparaissant en Figure 7 sont représentés sur la Figure 8.

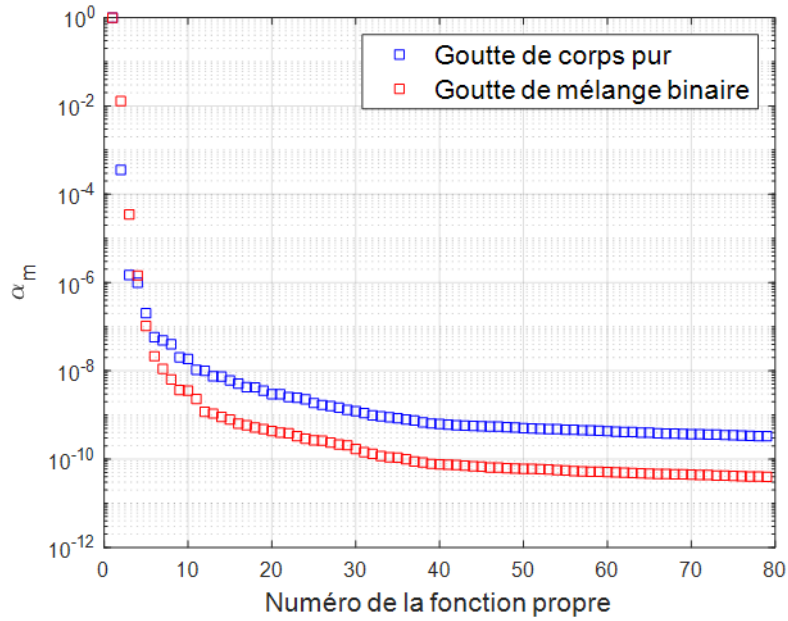


Figure 8 Contribution des fonctions propres dans la reconstitution du signal infrarouge d'un pixel

On remarque aisément que la quasi-totalité de l'apport est réalisé par le biais de la première valeur singulière indiquant que la première fonction propre devrait suffire à reconstruire une approche relativement fiable du signal infrarouge réel pour chaque pixel d'une goutte. Il est cependant à noter que pour des signaux bruts présentant une tendance d'évolution marquée (comme cela est le cas ici avec la pseudo-linéarité du signal), l'utilisation seule de la première fonction ne permet généralement que de reconstruire un signal moyenné du signal brut [79,80]. Les fonctions propres d'ordres inférieurs permettent alors d'exprimer la déviation par rapport à cette moyenne. Usuellement, et afin de reproduire de manière fidèle les séries temporelles de chaque pixel, un ratio de contribution α_m seuil doit être fixé de manière à pouvoir reconstruire chaque série fidèlement à partir d'un nombre restreint de fonctions propres. Si cette détermination reste relativement arbitraire, il est montré dans [4] qu'un seuil de α_m à 10^{-5} permettrait la reconstruction du signal brut de pixels choisis aléatoirement avec un écart relatif inférieur à 1% en tout temps à partir des trois premières fonctions propres seulement.

La reconstruction d'un signal brut linéaire décrit par l'Equation 11 peut être obtenue par combinaison linéaire de k fonctions propres comme indiqué par l'Equation 18 et ce, quel que soit le pixel considéré. Ainsi l'observation de ces k fonctions propres devrait suffire à caractériser l'évolution temporelle du signal dans une goutte.

$$\tilde{s}(i, t) = \sum_{m=1}^k U(i, m) Z_m(t) \quad (18)$$

avec \tilde{s} le signal reconstruit au pixel i et k le nombre de fonctions propres considérées pour la reconstruction.

La Figure 9 présente l'évolution des trois premières fonctions propres dans le temps pour les deux gouttes précédemment considérées (dont les signaux sont représentés en Figure 6),

une d'Acide palmitique pur et l'autre d'un mélange 30mol% Acide palmitique + 70mol% 1-Octadecanol.

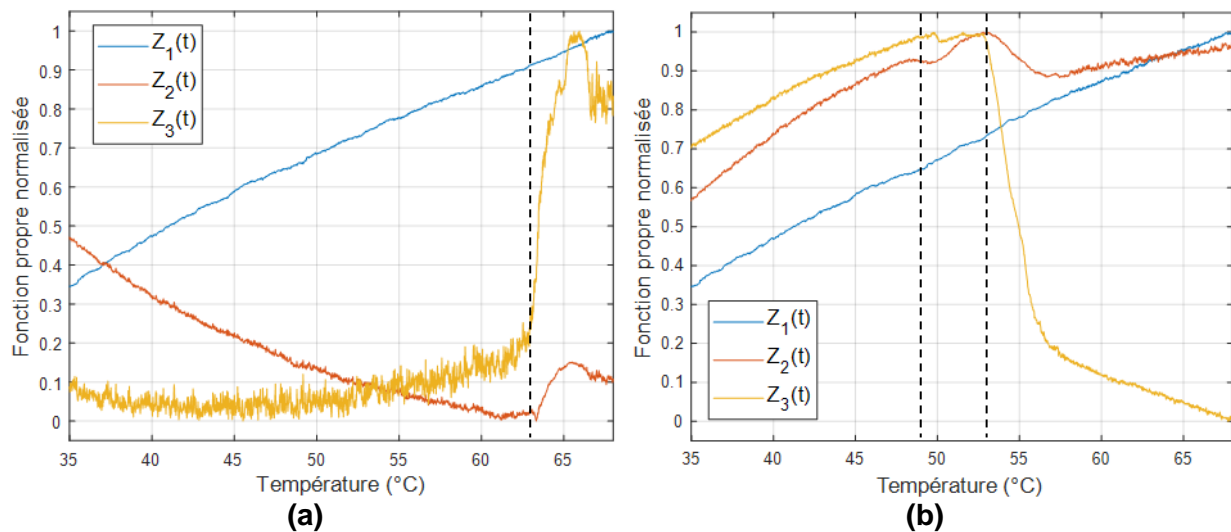


Figure 9 Evolution des trois premières fonctions propres représentative du signal infrarouge pour une goutte : (a) d'un échantillon d'Acide palmitique pur ; (b) d'un mélange 30mol% Acide palmitique + 70mol% 1-Octadecanol (les tirets identifient les transitions pour chaque échantillon)

Comme évoqué précédemment, et dans les deux cas, la première fonction propre a une tendance quasi-linéaire représentant l'évolution moyenne de la tendance des signaux de chaque pixel de la goutte testée dans le temps. Les deuxièmes et troisièmes fonctions propres en revanche présentent toutes deux des variations bien plus franches. Ce sont ces variations abruptes qui montrent la présence de transitions de phases dans le cadre de la méthode IRT. L'interprétation des résultats est plus facilement réalisable et il est même possible de distinguer des transitions proches qui auraient pu passer inaperçues autrement. On remarque dans la Figure 9b que deux transitions de phases (variation de l'évolution des fonctions propres) peuvent être distinguées. En comparaison avec les signaux bruts extraits et visibles en Figure 7b, le traitement des données est nettement amélioré.

Ainsi l'interprétation de n_z fonctions propres pour chaque goutte permet l'identification des transitions de phases et de leur température. Pour l'étude de systèmes multi-composants, une expérience avec la méthode IRT permet l'analyse simultanée d'autant de compositions qu'il y a de gouttes dans la scène thermique. Un diagramme de phases peut ainsi être établi suite à une seule expérience sachant que des semaines de mesures auraient été requises avec des techniques de caractérisation standards.

2.4. Validation

La méthode IRT permet l'obtention rapide d'un diagramme de phases approché. Elle a pour but d'identifier des domaines de phases et compositions d'intérêt qui devront être étudiés plus précisément par le biais de méthodes standards. Etant une méthode récente, les résultats obtenus par IRT doivent être comparés à ceux de la littérature et à ceux obtenus *via* une méthode standard afin d'évaluer son applicabilité à l'établissement de diagrammes complexes ainsi que sa fiabilité. La Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC) est l'une des

méthodes dynamiques standards les plus utilisées. Elle sera par conséquent utilisée dans le cadre de la validation des résultats IRT

Dans le cadre cette étude, suite à l'obtention des diagrammes de phases pour chaque système, des compositions de validation sont analysées par DSC. Le calorimètre utilisé est un DSC 131 fourni par SETARAM. Pour chaque composition testée, une masse entre 10 et 15 mg est pesée en utilisant une balance Mettler Toledo (précision de 0.03 mg) et placée dans un creuset de 30 μ L en alumine. L'appareil a été préalablement calibré au Gallium (Pureté: 99.9999%), Indium (Pureté: 99.995%), Etain (Pureté: 99.999%) et Plomb (Pureté: 99.999%) afin d'obtenir des mesures en température et enthalpie fiable dans la plage de températures 20-330 $^{\circ}$ C (incertitude de mesure de 0.5 $^{\circ}$ C en température et 5% en enthalpies). Les échantillons testés en DSC sont prélevés à partir des mêmes mélanges préparés pour l'expérience IRT. Pour chaque mesure, trois cycles chauffe-refroidissement sont programmés. Le premier cycle est un cycle de chauffe-refroidissement rapide visant d'une part à ce que le matériau fondu adhère correctement et uniformément aux parois du creuset d'autre part à supprimer tout historique thermique de l'échantillon. Le second cycle vise à reproduire les conditions opératoires de l'expérience IRT. Une vitesse de chauffe de 1 $^{\circ}$ C/min, identique à celle de la méthode IRT, est appliquée de manière à obtenir des résultats comparables. Le dernier cycle vise quant à lui à raffiner les résultats obtenus dans le cycle précédent. Une rampe de chauffe lente à 0.3 $^{\circ}$ C/min est choisie afin de mieux identifier la présence possible de transitions successives se produisant dans une gamme de températures restreinte. L'interprétation des courbes DSC est réalisée en accord avec les règles de pratiques établies dans [36]. Celles-ci stipulent que la température onset T_{onset} est une meilleure représentation du début d'une transition. Sa détermination précise nécessite l'établissement d'une ligne de base fiable. Dans le cas d'échantillons présentant plusieurs transitions de phases se produisant successivement, dans une gamme de températures restreinte, une ligne de base claire peut ne pas être obtenue. Dans ce cas, il est préférable de considérer la température pic T_{pic} comme température de transition. La Figure 10 illustre ces propos.

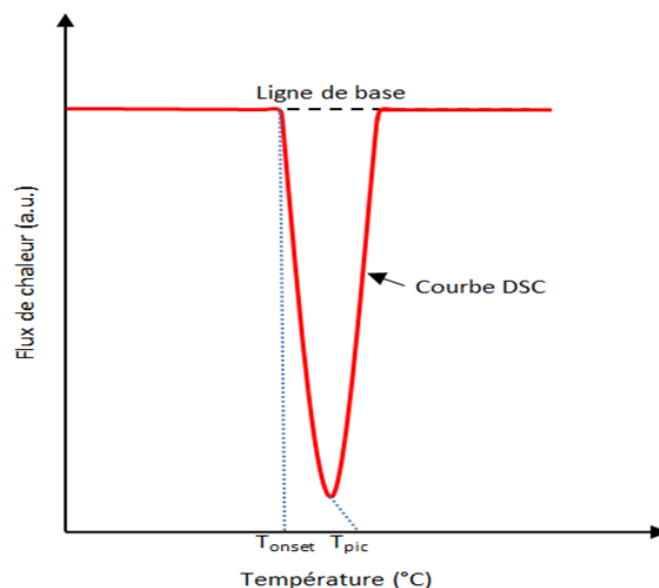


Figure 10 Illustration d'une courbe DSC type d'un corps pur et paramètres importants associés

2.5. Modélisation

Comme établi dans la Sous-Section 1.2, les données relatives aux équilibres de phases solide-liquide de systèmes de matériaux organiques sont relativement rares et il est ainsi difficile de pouvoir prédire ou reconstruire un diagramme de phases sans données expérimentales préalables. Étant donné qu'aucune base de données n'est disponible et que nous ne connaissons pas au préalable la nature des phases en présence, nous ne pouvons pas utiliser la méthode CALPHAD. Nous utilisons donc des modèles ESL exploitant le calcul des coefficients d'activité. La résolution du modèle pour l'obtention du liquidus peut alors se faire de deux manières. Soit une approche prédictive est employée visant à préalablement calculer les paramètres inconnus du modèle à partir d'approches empiriques (comme les méthodes UNIFAC [52,81] ou COSMO-RS [82]). Soit les paramètres sont corrélés à de nouveaux jeux de données expérimentales (comme les méthodes UNIQUAC [83], Wilson [45], NRTL [83] ou Margules [84]).

2.5.1. Margules-3-suffixes

Étant donnée la faible représentation des systèmes organiques dans les études d'ESL, il est souvent choisi d'utiliser une méthode d'ajustement expérimental pour la modélisation du liquidus. Le paramètre ajusté consiste alors en le coefficient d'activité liquide $\gamma_{L,i}$ pour lequel la méthode de Margules-3-suffixes est couramment employée. On la retrouve notamment dans de nombreux travaux visant à modéliser ce type d'équilibres pour des systèmes présentant une non-idéalité légère à modérée en solution [50,53,57,58,85].

La formulation thermodynamique de Margules propose l'expression du coefficient d'activité liquide en fonction de la dérivée de l'énergie d'excès de Gibbs par rapport à la composition molaire. Pour un mélange binaire liquide, l'énergie libre d'excès de Gibbs peut s'écrire comme l'expansion de Redlich-Kister en Equation 19 et comme décrit dans [50,86].

$$\frac{G^E}{x_I x_J RT} = A + B(x_I - x_J) + C(x_I - x_J)^2 + \dots + N(x_I - x_J)^n \quad (19)$$

avec G^E l'énergie libre d'excès de Gibbs, x_I la fraction molaire liquide du constituant I , x_J la fraction molaire liquide du constituant J ($x_J = 1 - x_I$ pour les mélanges binaires), A , B et C les coefficients de l'expansion.

La méthode de calcul du coefficient d'activité liquide exploitant cette relation est couramment appelée méthode Margules- n -suffixes ou n indique le nombre de « suffixes » ou blocs dans l'équation. Les formes les plus communément retrouvées sont les formes 2-suffixes et 3-suffixes, majoritairement utilisées pour la modélisation du liquidus de systèmes multi-composants se comportant comme solutions idéales (comme évoqué en Sous-Section 1.2) ou présentant une déviation légère à modérée [50]. Dans ces travaux, on utilise la méthode Margules-3-suffixes dont la relation est donnée en Equation 20.

$$\frac{G^E}{x_I x_J RT} = A + B(x_I - x_J) \quad (20)$$

L'expression du coefficient d'activité liquide en fonction de l'énergie libre d'excès de Gibbs est donnée dans l'Equation 21. Le développement de cette relation, permet l'obtention de l'Equation 22 qui exprime le coefficient d'activité liquide en fonction de la fraction molaire, la température du liquidus et les coefficients a_{12} et a_{21} respectivement égaux à $A - B$ et $A + B$.

$$RT \ln \gamma_{L,I} = \left(\frac{\partial G^E}{\partial n_I} \right)_{T,P,n_J} \quad (21)$$

$$\begin{cases} RT \ln \gamma_{L,I} = (a_{12} + 3a_{21})(1 - x_I)^2 - 4a_{21}(1 - x_I)^3 \\ RT \ln \gamma_{L,J} = (a_{12} - 3a_{21})x_I^2 + 4a_{21}x_I^3 \end{cases} \quad (22)$$

La résolution du modèle consiste en la résolution d'un problème de minimisation d'une fonction objectif. Dans le cas présent, la fonction objectif F choisie s'exprime selon l'Equation 23.

$$F = \sum_{n=1}^{n_{tot}} (T_{n,exp} - T_{n,calc})^2 \quad (23)$$

avec $T_{n,exp}$ la température du liquidus expérimental mesuré au point n , $T_{n,calc}$ la température du liquidus calculée au point n et n_{tot} le nombre total de points expérimentaux pour une transition donnée.

2.5.2.UNIFAC-Dortmund

La méthode UNIFAC-Dortmund est quant à elle une méthode prédictive pour le calcul du coefficient d'activité liquide basée sur la contribution des groupes fonctionnels des molécules comme décrit dans [52,81] et illustré par l'Equation 24. Si cette méthode apparaît idéale a priori car ne nécessitant pas de données expérimentales autres que les propriétés des espèces pures, il sera possible de constater que son utilisation est fortement limitée dans le cas de systèmes présentant des diagrammes de phases complexes (voir Sous-Section 5.1). Son utilisation dans ces travaux est donc limitée à des approches comparatives inter-modèles ou à la description du liquidus de systèmes binaires dont les diagrammes de phases sont simples.

$$\ln \gamma_{L,I} = \ln \gamma_{L,I}^{comb} + \ln \gamma_{L,I}^{res} \quad (24)$$

avec $comb$ la contribution combinée prenant en compte les propriétés géométriques des espèces pures dans le mélange (taille, forme ...) et res , la contribution résiduelle qui décrit l'aspect énergétique des interactions entre les groupes fonctionnels des molécules dans le système.

Pour le calcul de la composante combinée du coefficient d'activité liquide, celui-ci se fait selon l'Equation 25.

$$\begin{aligned}
 \ln \gamma_{L,I}^{comb} = & 1 - \frac{\left(\sum_k v_k^{(I)} R_k\right)^{3/4}}{\sum_j x_j \left(\sum_k v_k^{(j)} R_k\right)^{3/4}} + \ln \left(\frac{\left(\sum_k v_k^{(I)} R_k\right)^{3/4}}{\sum_j x_j \left(\sum_k v_k^{(j)} R_k\right)^{3/4}} \right) \\
 & - 5 \left(\sum_k v_k^{(I)} Q_k \right) \left(1 - \frac{\left(\sum_k v_k^{(I)} R_k\right) \left(\sum_j x_j \left(\sum_k v_k^{(j)} Q_k\right)\right)}{\left(\sum_k v_k^{(I)} Q_k\right) \left(\sum_j x_j \left(\sum_k v_k^{(j)} R_k\right)\right)} \right) \\
 & + \ln \left(\frac{\left(\sum_k v_k^{(I)} R_k\right) \left(\sum_j x_j \left(\sum_k v_k^{(j)} Q_k\right)\right)}{\left(\sum_k v_k^{(I)} Q_k\right) \left(\sum_j x_j \left(\sum_k v_k^{(j)} R_k\right)\right)} \right)
 \end{aligned} \quad (25)$$

avec j identifiant le constituant I ou J dans le système binaire, x_j la fraction molaire liquide du constituant en question, $v_k^{(j)}$ le nombre de groupes fonctionnels k dans la molécule j , et R_k et Q_k les paramètres pour la méthode UNIFAC-Dortmund pour le groupe fonctionnel k . Les valeurs de ces paramètres pour chaque groupe fonctionnel présent dans ces travaux sont données dans le Tableau 1.

Tableau 1 Valeurs de R_k et Q_k pour les groupes fonctionnels présents dans ces travaux et extraits de [81]

Groupe fonctionnel	-CH ₃	-CH ₂	-COOH	-OH
R_k	0.6325	0.6325	0.8	1.2302
Q_k	1.0608	0.7081	0.9215	0.8927

La composante résiduelle est calculée grâce aux Equations 26-30.

$$\ln \gamma_{L,I}^{res} = \sum_k v_k^{(I)} \left(\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(I)} \right) \quad (26)$$

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left(1 - \ln \left(\sum_m \theta_m \Psi_{mk} \right) - \sum_m \frac{\theta_m \Psi_{km}}{\sum_n \theta_n \Psi_{nm}} \right) \quad (27)$$

$$\theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_n Q_n X_n} \quad (28)$$

$$X_m = \frac{\sum_j v_m^{(j)} x_j}{\sum_j \sum_n v_n^{(j)} x_j} \quad (29)$$

$$\Psi_{nm} = \exp \left(- \frac{a_{nm} + b_{nm} T + c_{nm} T^2}{T} \right) \quad (30)$$

avec Γ_k le coefficient d'activité de groupe pour le groupe k dans le mélange, θ_m la fraction de surface du groupe m en phase liquide, X_m la fraction molaire de groupe pour le groupe m en phase liquide et Ψ_{nm} le paramètre d'interaction de groupe UNIFAC-Dortmund entre n et m , calculé grâce aux paramètres a_{nm} , b_{nm} and c_{nm} donnés dans [81] et reportés dans le Tableau 2.

Tableau 2 Valeurs de a_{nm} , b_{nm} et c_{nm} pour les interactions retrouvées dans ces travaux et extraits de [81]

	a_{nm} (K)	b_{nm}	c_{nm} (K ⁻¹)	a_{mn} (K)	b_{mn}	c_{mn} (K ⁻¹)
CH ₃ -CH ₂	0	0	0	0	0	0
CH ₂ -COOH	1182.2	-3.2647	9.198 x10 ⁻³	2017.7	-9.0933	1.024 x10 ⁻²
CH ₂ -OH	2777	-4.6740	1.551 x10 ⁻³	1606	-4.7460	9.181 x10 ⁻⁴
OH-COOH	-1295	4.3634	0	1525.8	-4.9155	0

Par conséquent, si les molécules présentes dans le mélange considéré sont constituées des groupes fonctionnels déjà documentés, le coefficient d'activité liquide peut être calculé de manière prédictive. Le modèle peut donc prédire l'ESL en exploitant seulement les propriétés connues des espèces pures.

3.Établissement de diagrammes de phases de systèmes binaires organiques

L'étude des matériaux organiques bio-sourcés apparaît progressivement comme un axe de recherche majeur en science des matériaux. De par leur disponibilité et leur origine renouvelable, leur utilisation s'étend à de nombreux secteurs différents (alimentaire, cosmétique, pharmaceutique, biocarburant ...) [19]. Depuis peu, certains sont envisagés en tant que MCP pour du SET [6–8,21]. L'applicabilité des MCP purs est déjà bien connue mais celle de leur mélange reste assez récente. Parmi ces mélanges, on s'intéresse notamment aux compositions eutectiques, systèmes multi-composants de matériaux se comportant comme des matériaux purs lors du changement de phase. L'identification de ces compositions passe par l'établissement de diagrammes de phases. Cet établissement par le biais des méthodes standards étant jugé trop chronophage, la méthode IRT paraît tout indiquée pour ce type d'exercices.

Comme évoqué en Section 1, la sélection de MCP se base sur 3 principaux critères : propriétés thermiques/physiques, coût et dangerosité [20–23]. Cette thèse s'inscrit dans le cadre de projets visant à identifier de potentiels MCP organiques pouvant s'appliquer pour un SET à basses et moyennes températures. Dans cette optique, 9 matériaux organiques purs ont été sélectionnés en vue d'identifier les compositions eutectiques de leur système binaire. Ces travaux présentent les diagrammes de phases de 18 systèmes binaires issus de la combinaison des matériaux purs retenus.

L'objectif est ici :

- i) d'évaluer l'aptitude de la méthode IRT à produire un diagramme de phases approximatif satisfaisant en comparaison avec ce même diagramme obtenu avec une méthode standard
- ii) de déterminer si l'identification d'une composition eutectique est possible et quelle est l'incertitude de cette identification autant en termes de composition que de température.

Les diagrammes de phases présentés ci-après sont classés par familles de matériaux et sont de complexité variable allant du simple diagramme de phases eutectique à un incluant transitions péritectiques, métatectiques et domaines de solubilité.

3.1. Matériaux et Méthodes

Le Tableau 3 recense les 9 matériaux purs considérés dans cette étude ainsi que leurs propriétés essentielles dans le cadre de ces travaux. Les puretés et masses molaires sont indiquées comme stipulées par les fournisseurs. Les températures et enthalpies de fusion sont quant à elles déterminées par essais DSC selon le protocole décrit en Section 2.4 et sont complétées par des plages de valeurs extraites de la littérature [7,56,85,87–94].

Tableau 3 Propriétés des matériaux purs étudiés [7,56,85,87–94]

Matériaux (Acronyme)	Formule	Fournisseur	Pureté	M (g/mol)	T_m (°C)		ΔH_m (kJ/mol)	
					Ces travaux	Lit.	Ces travaux	Lit.
Acide caprique (CA)	$C_{10}H_{20}O_2$	Alfa Aesar	99%	172.26	29.87 ± 0.19	22.15- 32.13	27.90 ± 0.25	23.43- 29.40
Acide laurique (LA)	$C_{12}H_{24}O_2$	Acros Organics	99%	200.32	43.40 ± 0.11	42.44- 45.29	36.24 ± 1.40	32.64- 39.47
Acide myristique (MA)	$C_{14}H_{28}O_2$	Acros Organics	99%	228.37	53.48 ± 0.04	55.23- 55.58	43.67 ± 0.87	42.09- 43.80
Acide palmitique (PA)	$C_{16}H_{32}O_2$	Sigma- Aldrich	99%	256.43	62.14 ± 0.02	61.45- 64.35	57.76 ± 1.52	46.02- 54.83
Acide stéarique (SA)	$C_{18}H_{36}O_2$	Sigma- Aldrich	98.5%	284.48	68.95 ± 0.05	68.24- 71.00	65.78 ± 0.31	57.74- 68.44
1-Tetradecanol (TD)	$C_{14}H_{30}O$	Acros Organics	99%	214.39	36.62 ± 0.02	37.75- 38.24	45.23 ± 2.43	47.60- 49.52
1-Hexadecanol (HD)	$C_{16}H_{34}O$	Sigma- Aldrich	99%	242.44	48.34 ± 0.06	48.40- 50.36	57.37 ± 0.06	56.40- 58.19
1-Octadecanol (OD)	$C_{18}H_{38}O$	Sigma- Aldrich	99%	270.49	56.46 ± 0.12	58.00- 58.67	67.62 ± 1.18	58.78- 66.54
1,6-Hexanediol (HO)	$C_6H_{14}O_2$	Sigma- Aldrich	99%	118.17	39.56 ± 0.26	37.51- 41.75	24.14 ± 0.39	23.94

Les diagrammes de phases présentés ci-après ont été obtenus par la méthode IRT selon le protocole expérimental décrit en Sous-Section 2.2. La caméra utilisée est la FLIR X6580 SC avec une fréquence d'échantillonnage de 7 Hz.

Les résultats obtenus sont comparés à :

- i) des mesures DSC réalisées selon le protocole décrit en Sous-Section 2.4
- ii) des résultats expérimentaux extraits de la littérature lorsque celle-ci est disponible
- iii) un modèle ESL exploitant la méthode de résolution Margules-3-suffixes comme décrit en Sous-Section 2.5.1.

3.2. Résultats

3.2.1. Systèmes binaires d'acides gras

Les Figures 12 à 21 représentent dans l'ordre les diagrammes de phases des systèmes binaires d'acides gras : CA+LA, CA+MA, CA+PA, CA+SA, LA+MA, LA+PA, LA+SA, MA+PA, MA+SA et PA+SA, obtenus par la méthode IRT, des mesures DSC et comme décrit dans la littérature [59–61] et par le modèle thermodynamique utilisé. Les diagrammes de phases de ces systèmes binaires d'acides gras suivent un schéma identique et se représentent comme sur la Figure 11.

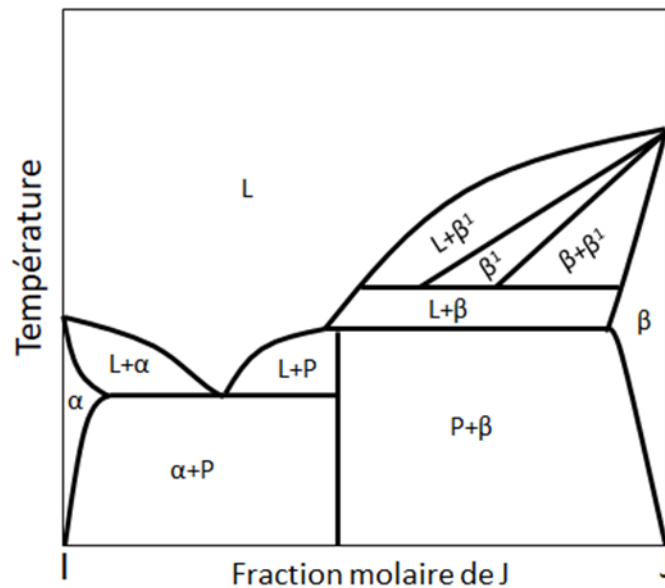


Figure 11 Diagramme de phases des systèmes binaires d'acides gras étudiés tels que décrit dans [59–61]

Pour tous les systèmes étudiés, le diagramme de phases présente supposément une réaction péritectique (P) ainsi qu'un domaine métatectique (β^1). L'obtention de ces diagrammes a été faite essentiellement par le biais de mesures DSC complétées par des observations microscopiques, des analyses DRX et FTIR. Bien que des méthodes diverses aient été utilisées, la quantité de données expérimentales ayant été utilisée reste relativement faible et ne permet pas de certifier la forme générale des diagrammes présentés dans la littérature.

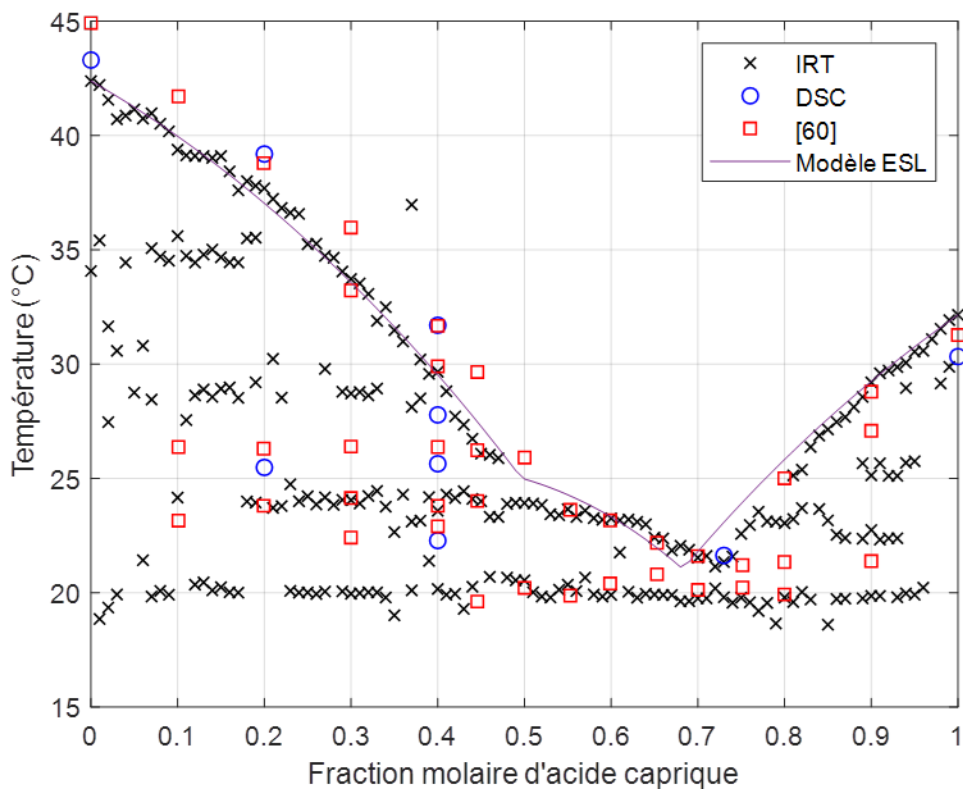


Figure 12 Diagramme de phases du système binaire Acide caprique + Acide laurique obtenu par la méthode IRT puis validé par des mesures DSC, des résultats expérimentaux extraits de la littérature et un modèle ESL utilisant la méthode Margules-3-suffixes

Le diagramme de phases du système binaire Acide caprique + Acide laurique obtenu par la méthode IRT est extrêmement proche de celui retrouvé dans [60]. Le liquidus et la transition péritectique coïncident quasi-parfaitement. La transition eutectique est positionnée à une température cohérente vis-à-vis de la littérature mais cette transition semble avoir été détectée sur la quasi-totalité de la plage de fraction molaire étudiée alors que les auteurs dans [60] ne semblent détecter celle-ci que dans la plage 45mol%CA-80mol%CA. Une transition supplémentaire documentée autour de 26 °C et dont la présence semble vérifiée par les mesures DSC n'a en revanche pas pu être détectée par le biais de la méthode IRT. On remarque également de part et d'autre du diagramme des transitions sous le liquidus, identifiées régulièrement, mais dont la présence ne peut être authentifiée ni par la littérature, ni par mesures DSC. L'origine et la nature de ces possibles transitions font l'objet d'une étude plus approfondie dans la suite de ce rapport. On notera également que le liquidus obtenu par modélisation ESL est relativement fiable et coïncide bien avec les données expérimentales obtenues.

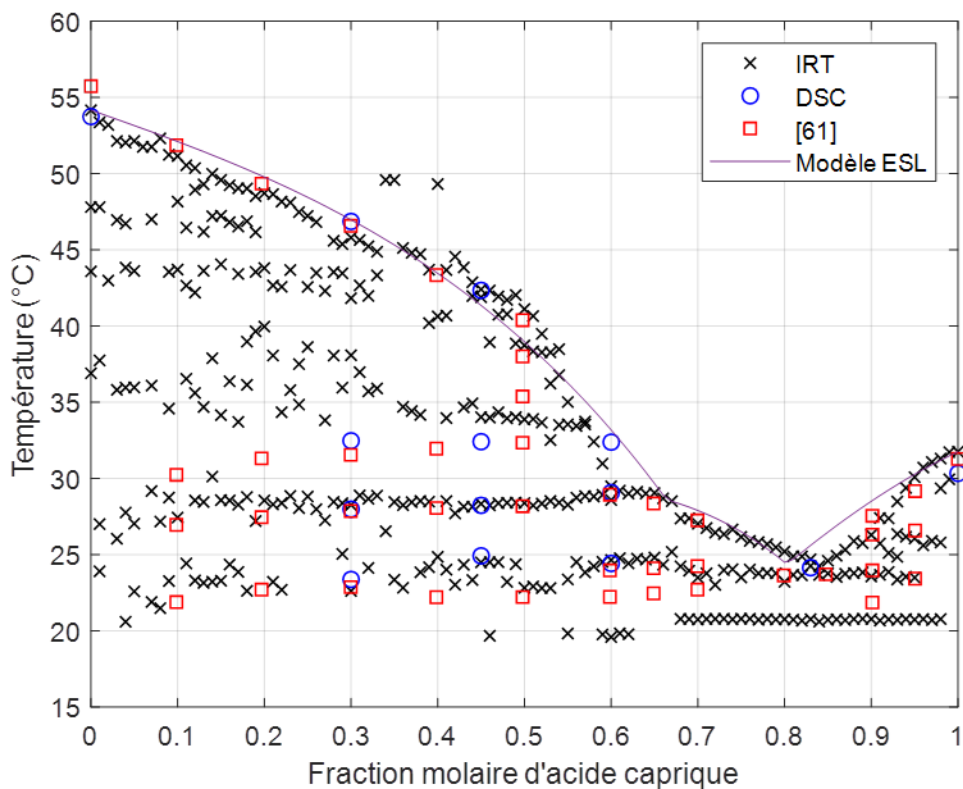


Figure 13 Diagramme de phases du système binaire Acide caprique + Acide myristique obtenu par la méthode IRT puis validé par des mesures DSC, des résultats expérimentaux extraits de la littérature et un modèle ESL utilisant la méthode Margules-3-suffixes

Pour le système Acide caprique + Acide myristique, l'analyse est relativement similaire. On observe un diagramme obtenu qui coïncide ici également avec les données de la littérature [61] ainsi qu'avec les mesures DSC. Le liquidus semble bien décrit et les transitions eutectique et péritectique sont elles aussi cohérentes comparées avec la littérature, tant au niveau de la température que de la plage de fractions molaires concernée. On retrouve comme dans le cas précédent des transitions horizontales sous le liquidus. Pour ce système, une partie de ces transitions sont vérifiées par la littérature et par mesures DSC. Les transitions observées dans la partie gauche du diagramme au-dessus de 35 °C ne sont en revanche pas retrouvées de manière substantielle. On remarque ici également que le modèle ESL est parvenu à reproduire un liquidus proche des données expérimentales obtenues par la méthode IRT.

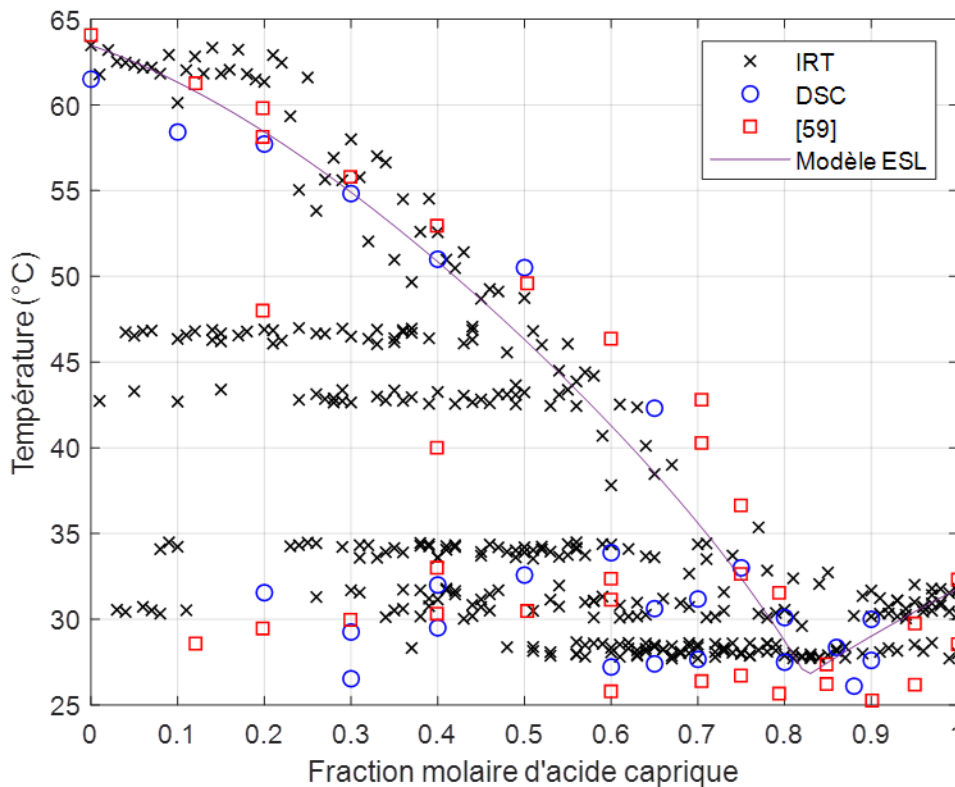


Figure 14 Diagramme de phases du système binaire Acide caprique + Acide palmitique obtenu par la méthode IRT puis validé par des mesures DSC, des résultats expérimentaux extraits de la littérature et un modèle ESL utilisant la méthode Margules-3-suffixes

Le diagramme de phases du système Acide caprique + Acide palmitique, bien que plus dispersé que les deux précédents, reste relativement proche des mesures DSC et des relevés extraits de la littérature [59]. Si le liquidus et la transition eutectique semble être retrouvés de manière fiable, la présence même d'une transition péritectique est critiquable quelle que soit la méthode employée. On remarque notamment que le modèle thermodynamique n'est pas parvenu à faire apparaître l'effet d'une telle transition sur le liquidus. La présence des transitions au-dessus de la transition eutectique entre 30 et 35 °C est vérifiée par la littérature et les mesures DSC. Elles sont par ailleurs cohérentes en comparaison avec les systèmes précédemment étudiés. De plus, on observe ici aussi la détection de transitions horizontales sous le liquidus dans la partie gauche du diagramme de phases. Celles-ci sont partiellement confirmées par des observations faites dans la littérature [59].

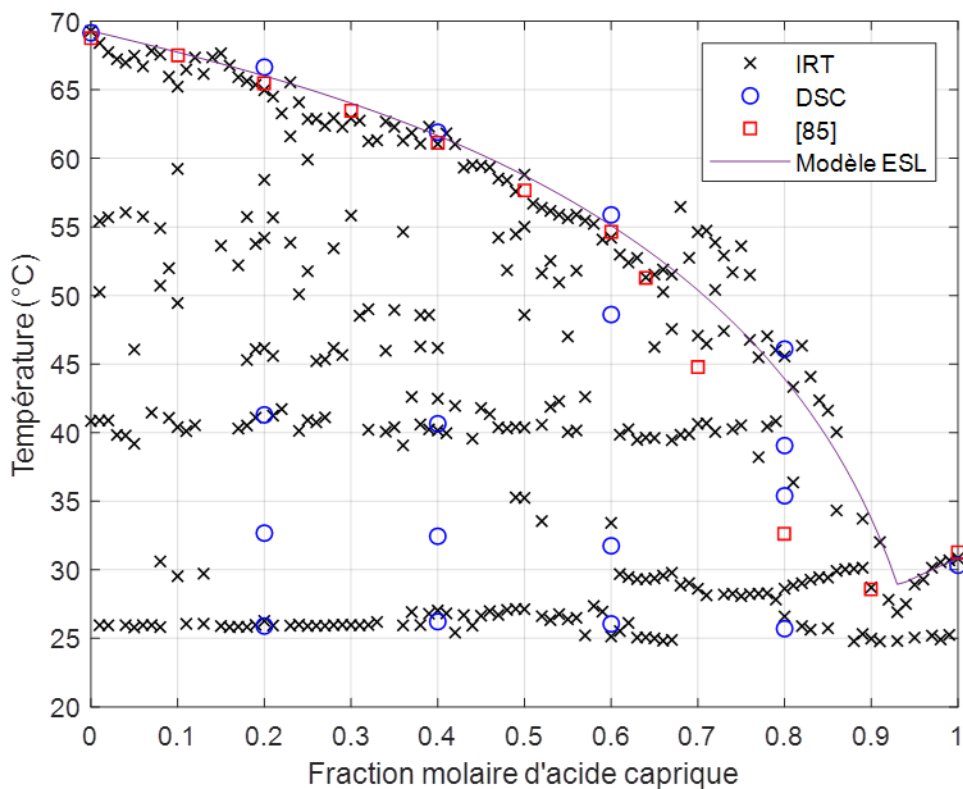


Figure 15 Diagramme de phases du système binaire Acide caprique + Acide stéarique obtenu par la méthode IRT puis validé par des mesures DSC, des résultats expérimentaux extraits de la littérature et un modèle ESL utilisant la méthode Margules-3-suffixes

Pour le système Acide caprique + Acide stéarique, le diagramme de phases obtenu par la méthode IRT est encore une fois cohérent vis-à-vis des mesures faites par DSC. Dans ce cas-ci, on remarque pourtant une déviation par rapport aux données expérimentales reportées dans [85]. Ces déviations restent cependant localisées dans une zone où la température du liquidus évolue rapidement en fonction de la fraction molaire. L'interprétation des résultats peut alors fortement affecter l'allure du liquidus. Comme pour les systèmes précédents des transitions horizontales sous le liquidus et non mentionnées dans la littérature sont détectées. Une se produisant autour de 40 °C est confirmée à plusieurs reprises par des mesures DSC. Au-delà de cette température, la présence des transitions détectées est plus critiquable tant cette détection est erratique. Il est en revanche à noter que la détection de ces transitions particulières dans tous les systèmes précédents, à des températures et fractions molaires différentes, suggère que la présence de ces transitions est réelle mais que leur nature reste encore à être déterminée. Le liquidus modélisé pour ce système est quant à lui relativement proche de celui obtenu expérimentalement. On notera toutefois que dans ce cas également, aucune transition péritectique ne semble apparaître.

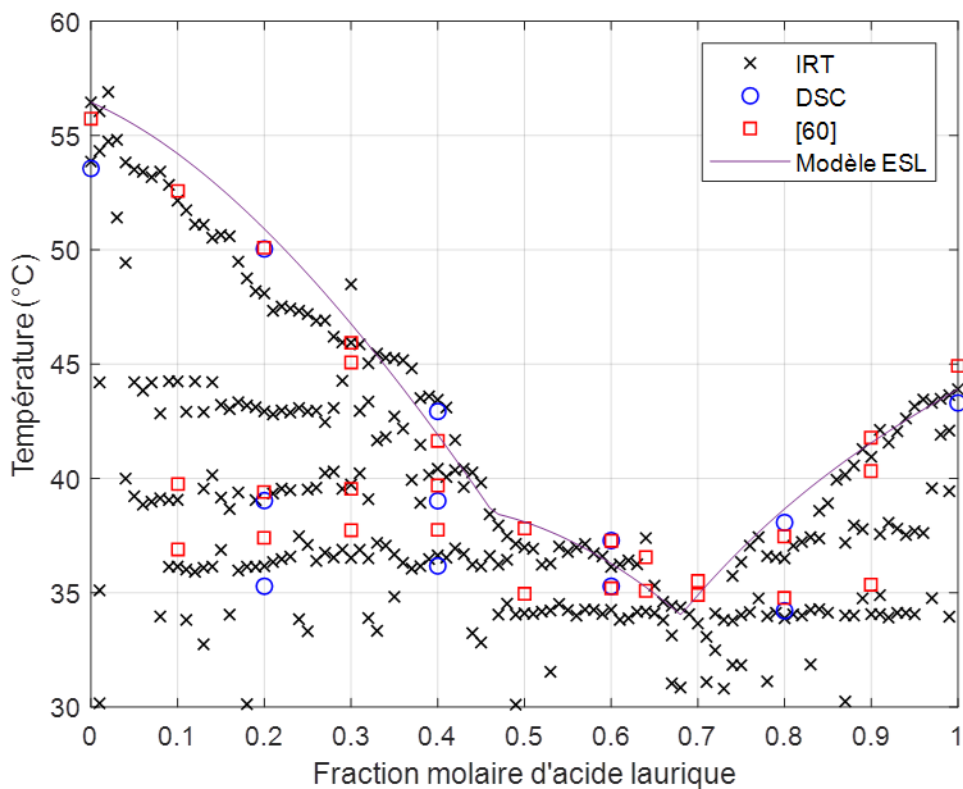


Figure 16 Diagramme de phases du système binaire Acide laurique + Acide myristique obtenu par la méthode IRT puis validé par des mesures DSC, des résultats expérimentaux extraits de la littérature et un modèle ESL utilisant la méthode Margules-3-suffixes

Le diagramme de phases obtenu par IRT pour le système Acide laurique + Acide myristique est lui aussi conforme à celui décrit dans [60]. Le liquidus, les transitions eutectique et péritectique sont correctement détectés en comparaison avec les mesures DSC et les résultats extraits de [60]. Les transitions horizontales sous le liquidus précédemment décrites sont également retrouvées pour ce système et partiellement validées par mesures DSC et par la littérature. Le liquidus modélisé est lui aussi relativement cohérent par rapport à celui obtenu expérimentalement.

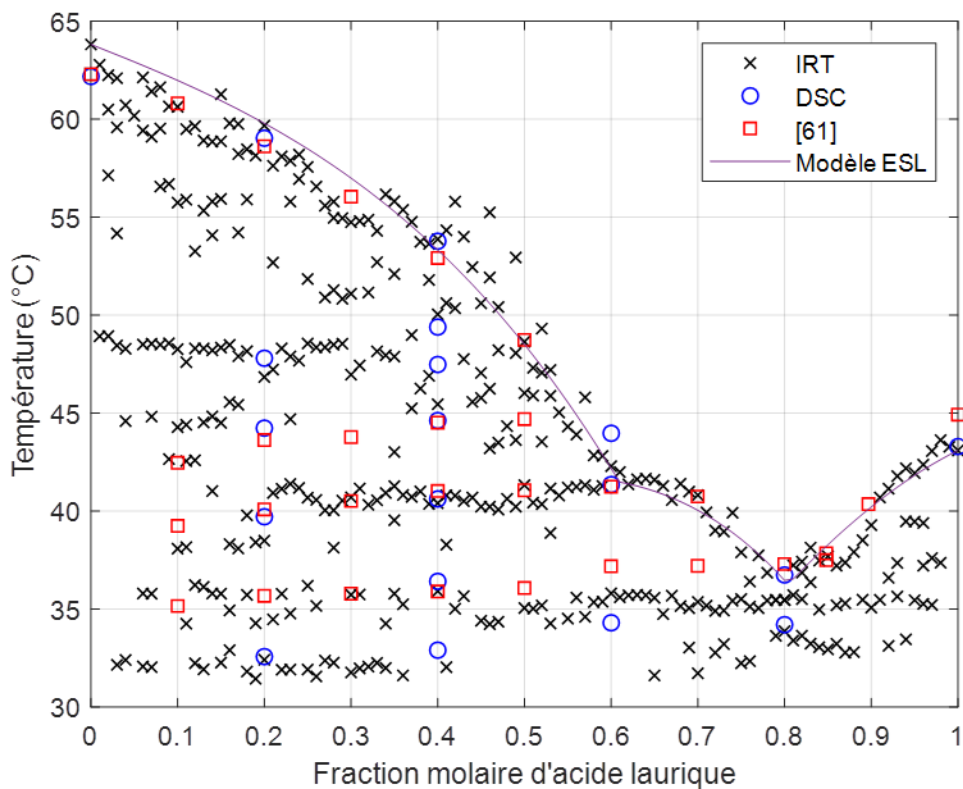


Figure 17 Diagramme de phases du système binaire Acide laurique + Acide palmitique obtenu par la méthode IRT puis validé par des mesures DSC, des résultats expérimentaux extraits de la littérature et un modèle ESL utilisant la méthode Margules-3-suffixes

Comme pour les systèmes d'acides gras précédents, le diagramme de phases du système Acide laurique + Acide palmitique est semblable à celui obtenu dans [61] et par mesures DSC. Les transitions eutectique, péritectique ainsi que le liquidus sont correctement détectés. Les transitions horizontales dont la nature est encore incertaine sont ici aussi observées et leur présence est partiellement confirmée par mesures DSC et à partir d'observations faites dans [61]. La précision avec laquelle le liquidus a été modélisé semble par ailleurs excellente.

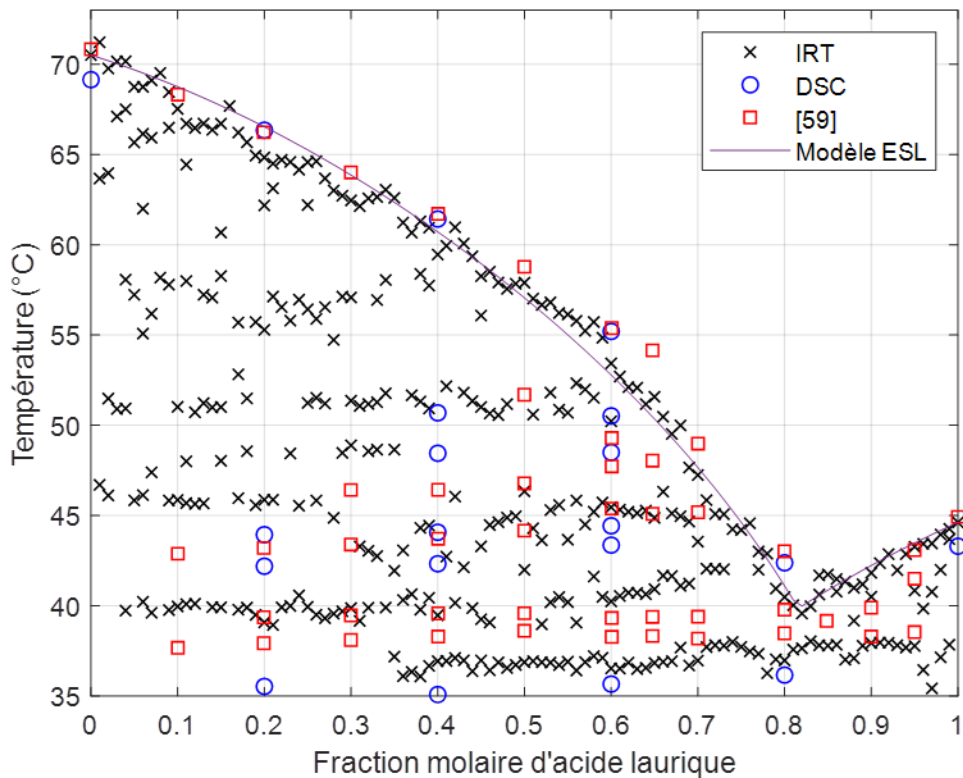


Figure 18 Diagramme de phases du système binaire Acide laurique + Acide stéarique obtenu par la méthode IRT puis validé par des mesures DSC, des résultats expérimentaux extraits de la littérature et un modèle ESL utilisant la méthode Margules-3-suffixes

Le diagramme de phases du système Acide laurique + Acide stéarique obtenu par la méthode IRT est en accord avec les observations expérimentales faites dans [59] et issues de mesures DSC. Si les liquidus obtenus par IRT, décrits dans [59] et par mesures DSC coïncident, la transition eutectique est plus délicate. Il semblerait que la transition eutectique détectée par IRT se situe à une température entre celle obtenue dans [59] et par mesures DSC. On note que pour ce système un nombre important de transitions semble se produire successivement et dans une plage de températures très restreinte. Pour la composition de fraction molaire 60mol%LA, on dénombre par exemple pas moins de 6 transitions se produisant seulement entre 35 et 55 °C. Ainsi, l'interprétation des résultats peut s'avérer complexe dans ces conditions ce qui peut expliquer la légère disparité entre les résultats obtenus. On remarque également que le liquidus modélisé ne fait pas apparaître l'influence d'une transition péritectique. La présence de celle-ci est en effet compliquée à discerner. Il semblerait notamment que plus le nombre d'atomes de carbone diffère entre les deux constituants moins cette transition est susceptible de se produire. La même observation est notamment faite dans [59–61].

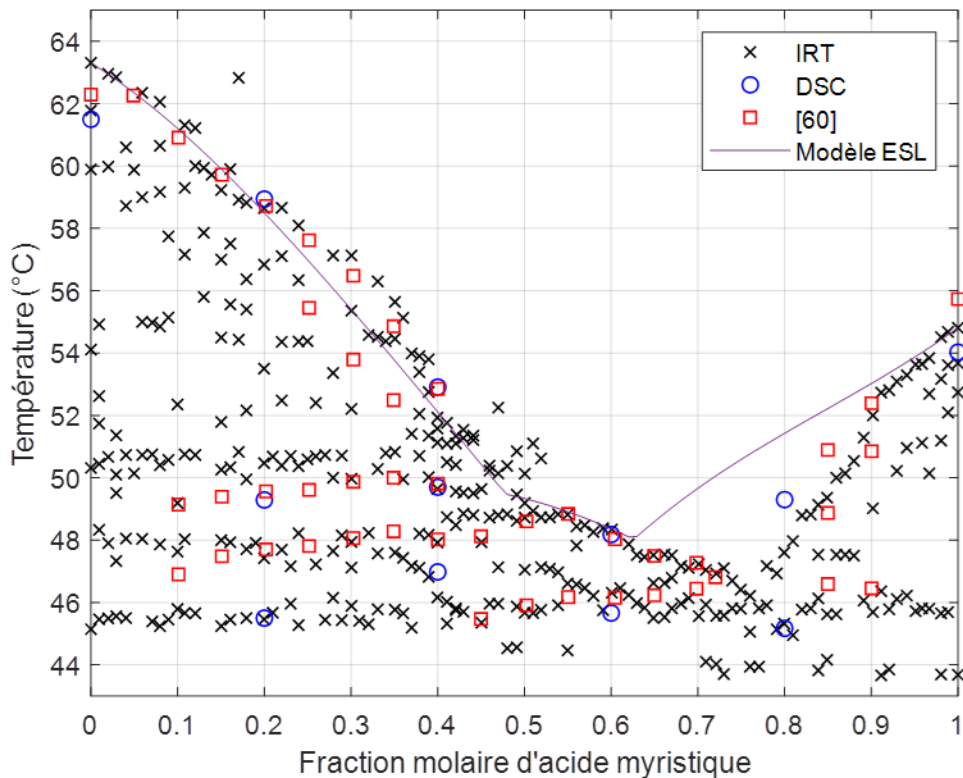


Figure 19 Diagramme de phases du système binaire Acide myristique + Acide palmitique obtenu par la méthode IRT puis validé par des mesures DSC, des résultats expérimentaux extraits de la littérature et un modèle ESL utilisant la méthode Margules-3-suffixes

Le diagramme de phases obtenu par la méthode IRT pour le système Acide myristique + Acide palmitique coïncide avec celui dépeint dans [60] et par les mesures DSC. Le liquidus est correctement estimé vis-à-vis des deux sources de résultats et les transitions eutectique et péritectique sont positionnées à une température cohérente. Si la gamme de fraction molaire pour la transition eutectique n'est pas entièrement en accord avec la littérature, une mesure DSC valide les résultats de la méthode IRT. On remarque notamment, que ce soit pour la transition eutectique ou péritectique, que celles-ci s'étendent quasiment jusqu'aux extrémités du diagramme ce qui suggère l'absence d'un domaine de solubilité contrairement à ce qui est stipulé dans [60]. En outre, on observe une déviation importante du liquidus modélisé, en particulier dans la partie riche en Acide myristique. Cette déviation traduit une inadéquation du modèle. Il est possible soit que les propriétés des espèces pures soient incorrectement estimées ou que les hypothèses mêmes du modèle soient invalides (absence de domaine de solubilité, variation de chaleur spécifique négligeable, absence de transitions polymorphiques). Comme pour les systèmes précédents, on remarque également la présence de transitions horizontales partiellement vérifiées sous le liquidus.

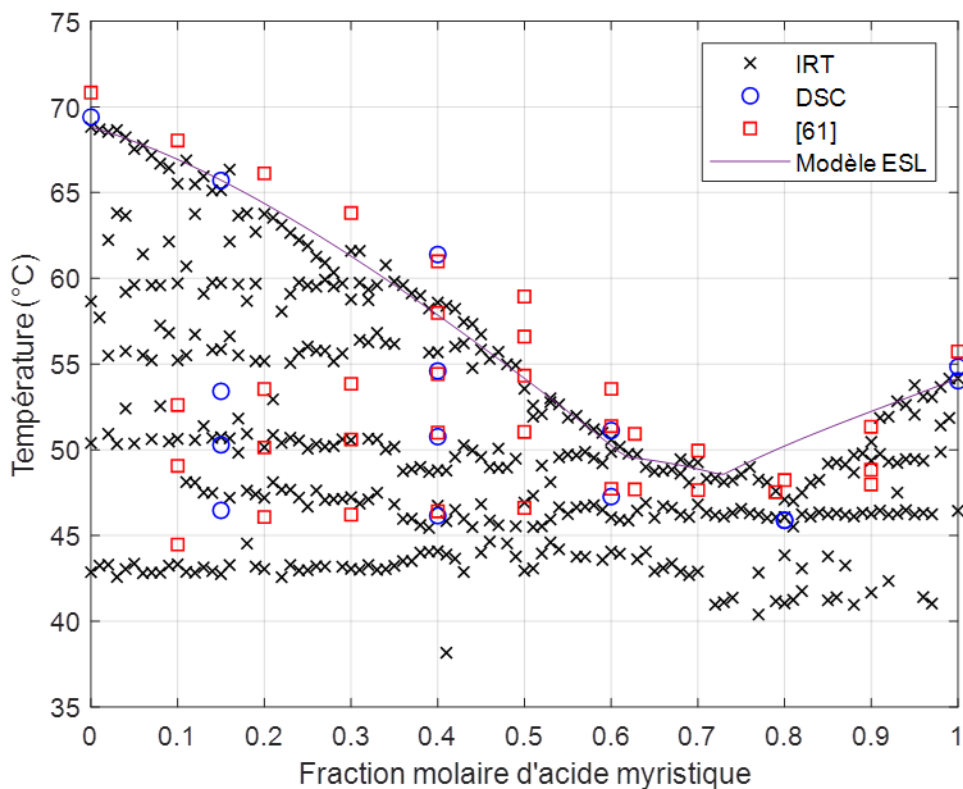


Figure 20 Diagramme de phases du système binaire Acide myristique + Acide stéarique obtenu par la méthode IRT puis validé par des mesures DSC, des résultats expérimentaux extraits de la littérature et un modèle ESL utilisant la méthode Margules-3-suffixes

Le diagramme de phases du système Acide myristique + Acide stéarique obtenu par la méthode IRT est également correctement rendu vis-à-vis des résultats observés dans [61] et *via* les mesures DSC. Pour ce système, il apparaît que les données IRT soient légèrement sous-estimées en comparaison avec les résultats obtenus par le biais de méthodes standards. Les plages de températures et de fractions molaires pour les transitions eutectique et péritectique sont en revanche relativement correctes. De plus, on observe encore les transitions horizontales retrouvées jusqu'ici pour tous les systèmes étudiés. Comme pour le système précédent, il semblerait que le modèle thermodynamique présente une déviation relativement importante pour le liquidus dans la partie riche en Acide myristique. Les explications concernant les possibles origines de cette déviation sont les mêmes que dans le cas précédent.

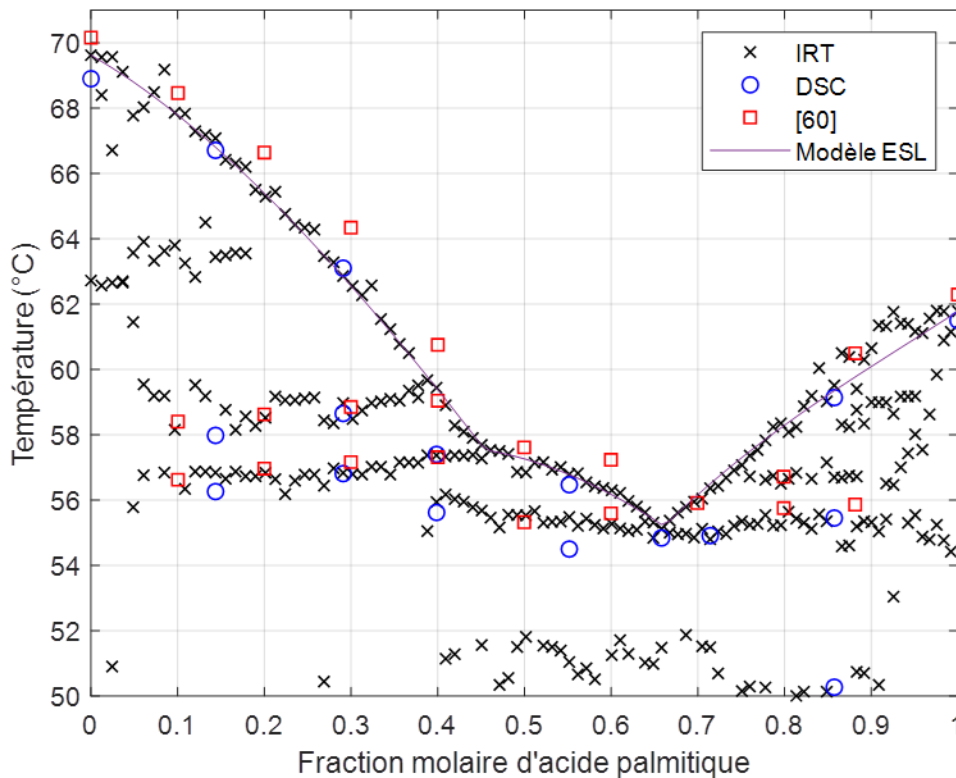


Figure 21 Diagramme de phases du système binaire Acide palmitique + Acide stéarique obtenu par la méthode IRT puis validé par des mesures DSC, des résultats expérimentaux extraits de la littérature et un modèle ESL utilisant la méthode Margules-3-suffixes

Le dernier diagramme de phases établi pour ces systèmes binaire d'acides gras est celui du système Acide palmitique + Acide stéarique. Encore une fois, les résultats obtenus *via* la méthode IRT sont cohérents en comparaison avec les résultats issus de [60] et ceux issus des mesures DSC. Dans ce cas aussi, bien que le liquidus semble légèrement sous-estimé, les transitions eutectique et péritectique sont relativement fiables. Les transitions horizontales détectées de part et d'autre sous le liquidus sont une fois de plus partiellement retrouvées dans la littérature et *via* les mesures DSC. La partie du diagramme riche en Acide palmitique semble également traduire un possible domaine de solubilité. Le liquidus simulé semble de plus relativement bien représenter le liquidus expérimental.

Les diagrammes de phases des systèmes binaires d'acides gras obtenus par la méthode IRT sont ainsi de bonnes premières approches en comparaison avec les mesures faites en DSC et aux résultats présents dans la littérature. De plus, on notera que les domaines de solubilité et le domaine métatectique apparaissant en Figure 11 comme supposés dans la littérature, ne sont pas recensés dans les diagrammes présentés. Comme évoqué, la présence de ces domaines est fortement discutable et leur tracé dans [59–61] a été fait de manière à obtenir un diagramme thermodynamiquement viable.

3.2.2. Systèmes binaires acide gras + alcool gras

Les Figures 23 à 26 ci-après présentent dans l'ordre les diagrammes de phases des systèmes binaires d'alcool gras et acide gras : PA+OD, HD+PA, OD+SA, et HD+MA obtenus par la méthode IRT, des mesures DSC et par un modèle thermodynamique. L'étude de ces systèmes est peu présente dans la littérature [56,92,95] voire complètement absente pour certains. Les diagrammes de phases de ces systèmes décrits dans la littérature sont relativement proches de ceux des systèmes d'acides gras. Un schéma de ceux-ci apparaît en Figure 22.

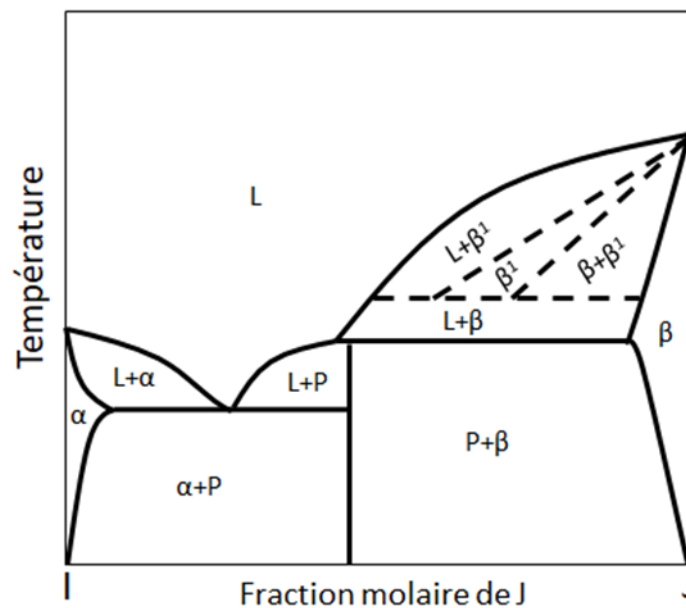


Figure 22 Diagramme de phases des systèmes binaires d'alcool gras et acide gras étudiés tels que décrit dans [56,92,95]

A la différence du diagramme supposé pour les systèmes précédents, la présence hypothétique d'un domaine métatectique n'est pas systématique. On notera également que dans certains cas, la présence même d'une réaction péritectique n'est pas certaine et que sans réaction péritectique, on aboutirait à un diagramme de phases eutectique.

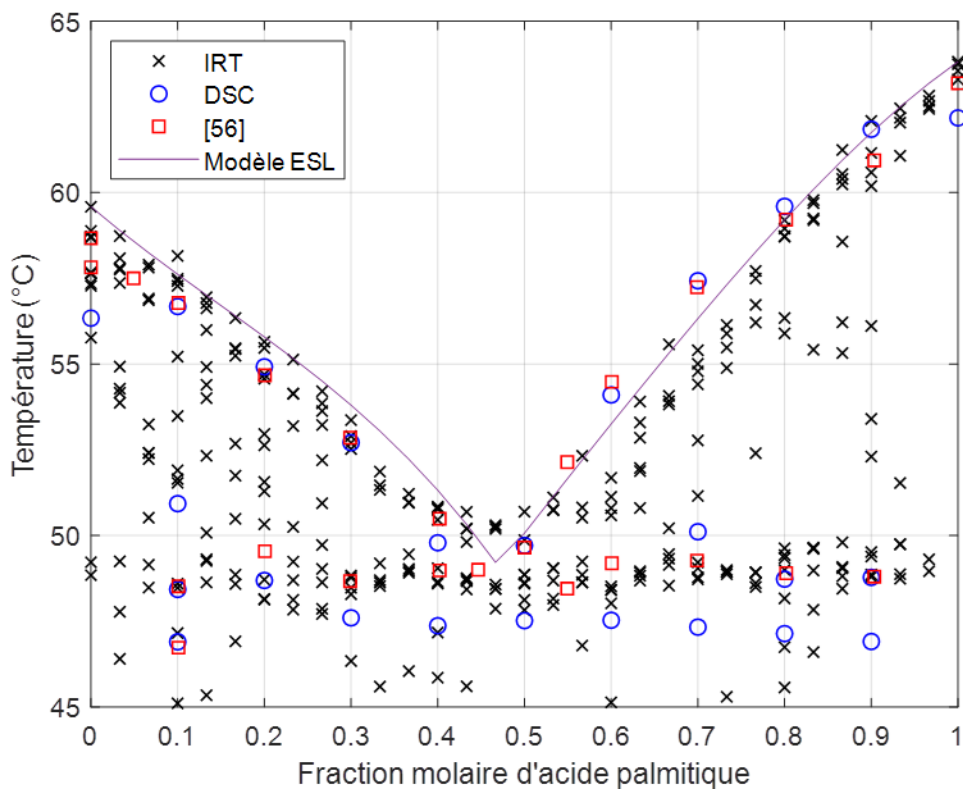


Figure 23 Diagramme de phases du système binaire Acide palmitique + 1-Octadecanol obtenu par la méthode IRT puis validé par des mesures DSC, des résultats expérimentaux extraits de la littérature et un modèle ESL utilisant la méthode Margules-3-suffixes

Le diagramme de phases du système Acide palmitique + 1-Octadecanol obtenu par le biais de la méthode IRT semble avoir été bien établi en comparaison avec les résultats extraits de la littérature [56] et les mesures DSC. Le diagramme obtenu s'apparente à un diagramme eutectique comme observé dans [56]. La transition eutectique est détectée de manière consistante et est particulièrement proche des mesures DSC de la littérature. Nos mesures DSC sont quant à elles légèrement inférieures. Le liquidus obtenu par IRT est également relativement proche bien qu'apparaissant légèrement sous-estimé dans la plage 55mol%PA-80mol%PA. On peut également noter que les mesures DSC réalisées dans la plage 70mol%PA-90mol%PA font apparaître une transition supplémentaire au-dessus de la transition eutectique. La possibilité d'une telle transition est également évoquée dans [56] et il n'est donc pas surprenant de l'observer ici également. Cette transition pourrait être issue d'une réaction péritectique comme supposé par les auteurs [56]. On remarque d'ailleurs que le liquidus obtenu par IRT dans la plage 45mol%PA-60mol%PA présente une irrégularité par rapport au reste du liquidus, dont la forme s'apparente à ce qui a pu être observé pour les systèmes binaires d'acides gras. On observe de plus que la modélisation ESL est fidèle au liquidus expérimental obtenu.

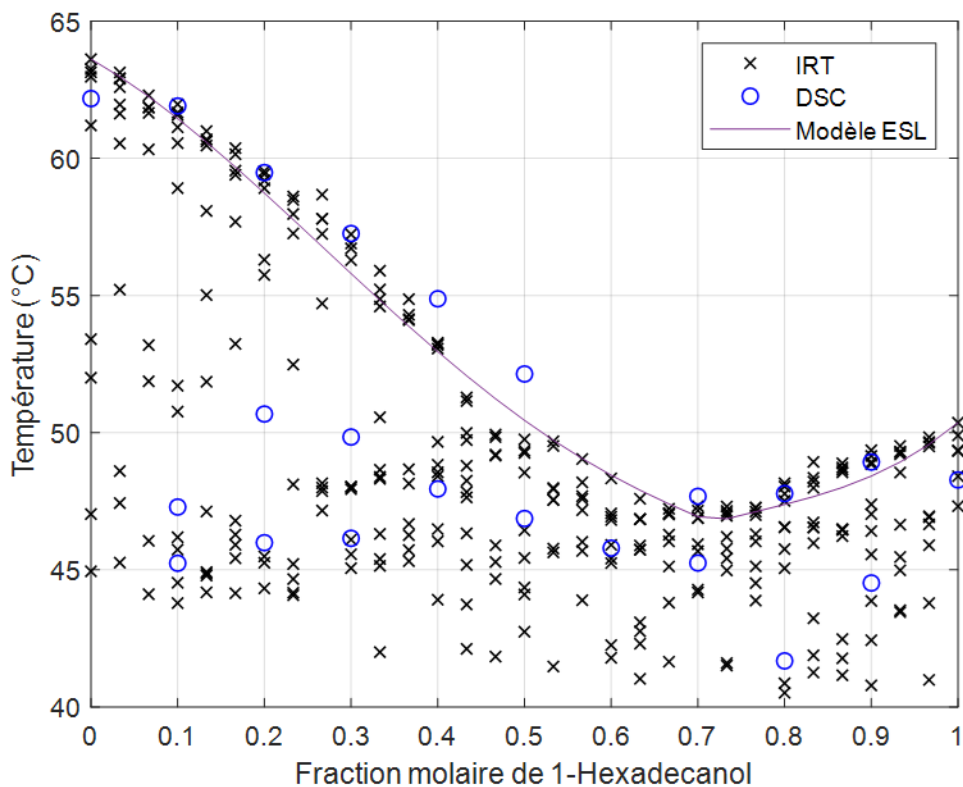


Figure 24 Diagramme de phases du système binaire 1-Hexadecanol + Acide palmitique obtenu par la méthode IRT puis validé par des mesures DSC et un modèle ESL utilisant la méthode Margules-3-suffixes

Comme pour le système précédent, le diagramme de phases du système 1-Hexadecanol + Acide palmitique obtenu par IRT est relativement proche de celui établi par les mesures DSC. On notera que ce système n'est pas présent dans la littérature et que par conséquent seules les mesures DSC sont exploitables pour comparaison. Le liquidus expérimental obtenu par la méthode IRT coïncide quasi-parfaitement avec les résultats DSC. En effet, seule la plage 50mol%HD-60mol%HD présente un écart. Cette zone semble notamment être impactée par la présence d'une transition péritectique. On remarque en effet une transition horizontale détectée autour de 47-48 °C dans la plage 25mol%HD-50mol%HD qui pourrait attester de cette réaction. Les mesures DSC semblent confirmer la présence de cette transition bien qu'elles soient relativement dispersées. Cette irrégularité pourrait s'expliquer par le fait que la transition eutectique est particulièrement proche de la transition précédente. La transition eutectique, aussi bien détectée par DSC que par IRT, se retrouve autour de 45-46 °C ce qui peut entraîner une difficulté à interpréter les courbes DSC dans une plage de températures aussi restreinte. Le liquidus modélisé semble quant à lui bien retranscrire le liquidus expérimental. En revanche, l'effet de la réaction péritectique supposée n'a pu être pris en compte par manque de données.

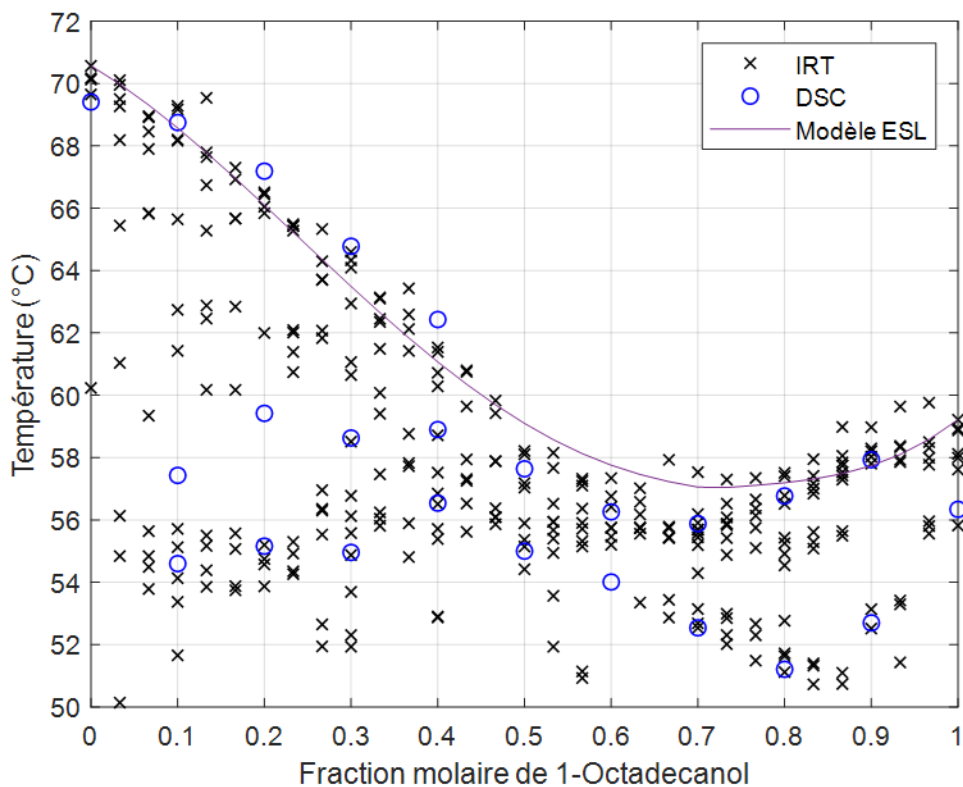


Figure 25 Diagramme de phases du système binaire 1-Octadecanol + Acide stéarique obtenu par la méthode IRT puis validé par des mesures DSC et un modèle ESL utilisant la méthode Margules-3-suffixes

Le diagramme de phases obtenu pour le système 1-Octadecanol + Acide stéarique est encore une fois cohérent vis-à-vis des mesures faites en DSC. Le diagramme obtenu s'apparente fortement à celui estimé pour le système 1-Hexadecanol + Acide palmitique. Ici aussi, il semblerait qu'une transition péritectique soit présente à la vue des résultats DSC. Si la distinction est meilleure cette fois-ci entre les mesures DSC, la distinction entre les transitions eutectique et péritectique à la vue seule des résultats IRT est plus compliquée. L'effet de la transition péritectique sur le liquidus est en revanche bien décrit. Le liquidus obtenu par modélisation de l'ESL est relativement proche du liquidus expérimental obtenu mais l'on observe que la forme de celui-ci n'est pas aussi cohérente que pour ceux obtenus pour les systèmes précédents. On remarque que la transition eutectique se situe autour de 56°C alors que l'échantillon d'1-Octadecanol pur a son point de fusion autour de 58 °C. Ainsi, le liquidus obtenu pour la partie droite du diagramme s'étendra seulement sur une plage de températures d'environ 2 °C et sur la plage de compositions 70mol%OD-100mol%OD. Compte tenu de la nature estimatoire de la méthode IRT et de son étape de développement actuel, elle peut ne pas encore permettre une résolution de détection aussi précise que les méthodes standards habituelles. Par conséquent, il est possible que dans le cas présent il faille plus de données afin d'obtenir un liquidus modélisé plus cohérent.

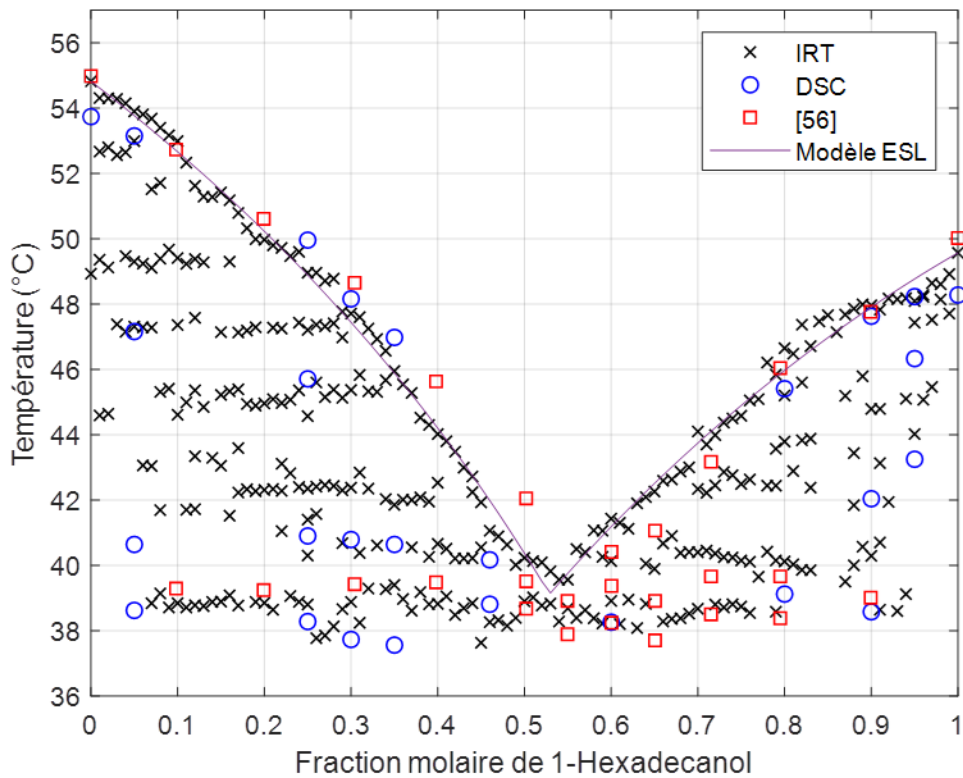


Figure 26 Diagramme de phases du système binaire 1-Hexadecanol + Acide myristique obtenu par la méthode IRT puis validé par des mesures DSC, des résultats expérimentaux extraits de la littérature et un modèle ESL utilisant la méthode Margules-3-suffixes

Le diagramme de phases obtenu pour le système 1-Hexadecanol + Acide myristique est similaire à celui obtenu pour le système Acide palmitique + 1-Octadecanol. Le diagramme est décrit dans [56] comme eutectique ce qui semble cohérent considérant les résultats DSC obtenus par les auteurs. On remarque pourtant que, comme pour les systèmes d'acides gras, des transitions horizontales entre le liquidus et la transition eutectique sont détectées avec la méthode IRT. La présence de ces transitions est d'ailleurs en partie confirmée par nos mesures DSC. Il semblerait, si l'on s'en réfère à la morphologie du liquidus, qu'une transition péritectique pourrait également être présente pour ce système. La transition détectée de manière consistante autour de 41 °C dans la plage 25mol%HD-50mol%HD, que ce soit par DSC ou par IRT, semble appuyer cette hypothèse. On notera également que le liquidus obtenu par le biais de la méthode IRT est relativement proche des résultats obtenus par DSC et extraits de la littérature. Par ailleurs, celui-ci est particulièrement bien retranscrit par le modèle ESL utilisé.

3.2.3. Systèmes binaires d'alcools gras

Les Figures 27 et 28 ci-après présentent deux diagrammes de phases de systèmes binaires d'alcools gras: HD+OD et TD+OD obtenus par la méthode IRT, des mesures DSC et par un modèle thermodynamique. Ces systèmes ont déjà été étudiés dans [93,96]. Les diagrammes de phases de ces systèmes sont relativement variés et peuvent différer grandement au cas par cas.

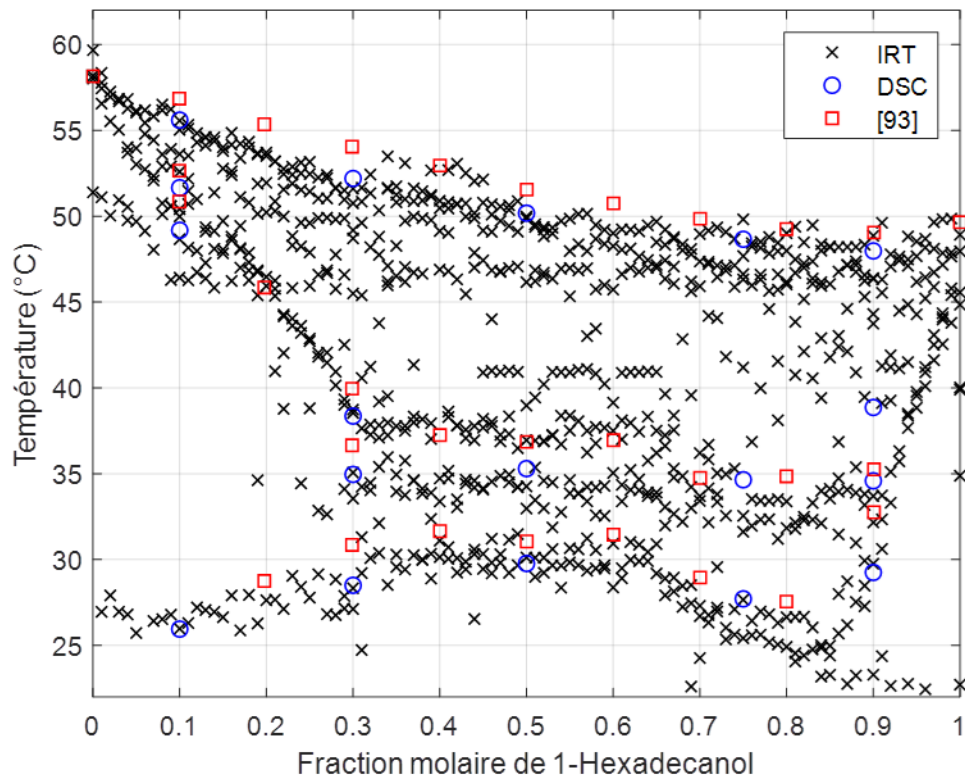


Figure 27 Diagramme de phases du système binaire 1-Hexadecanol + 1-Octadecanol obtenu par la méthode IRT puis validé par des mesures DSC et des résultats expérimentaux extraits de la littérature

Le diagramme de phases estimé par la méthode IRT pour le système 1-Hexadecanol+ 1-Octadecanol est fidèle à celui décrit dans [93] et aux mesures DSC. La forme de ce diagramme est particulière par rapport à ceux obtenus jusqu'à présent. Des domaines de solubilité importants sont observés et bien restitués par la méthode IRT. Globalement, toutes les transitions observées expérimentalement dans la littérature et par DSC ont été détectées en IRT. Une transition horizontale supplémentaire autour de 46 °C semble être détectée régulièrement et pourrait s'apparenter à une transition eutectique. Sa présence n'est en revanche pas certaine étant donné que ni nos mesures DSC ni la littérature ne fait état de cette transition. De plus, entre 32 °C et 42 °C dans la plage 30mol%HD-70mol%HD, deux transitions horizontales sont détectées par IRT alors que la littérature et les essais DSC n'en rapportent qu'une seule. Il semblerait qu'une transition soit en accord avec la littérature alors que l'autre soit en accord avec nos mesures DSC. On peut donc se demander s'il n'y a pas bel et bien deux transitions et si la DSC ne permet pas dans ce cas de faire la distinction

entre deux transitions proches et successives. Pour ce système la modélisation ESL n'a pas été réalisée. Etant donnée l'allure particulière du liquidus, il n'est pas possible d'y identifier clairement une composition eutectique, rendant une interprétation fiable des résultats difficile.

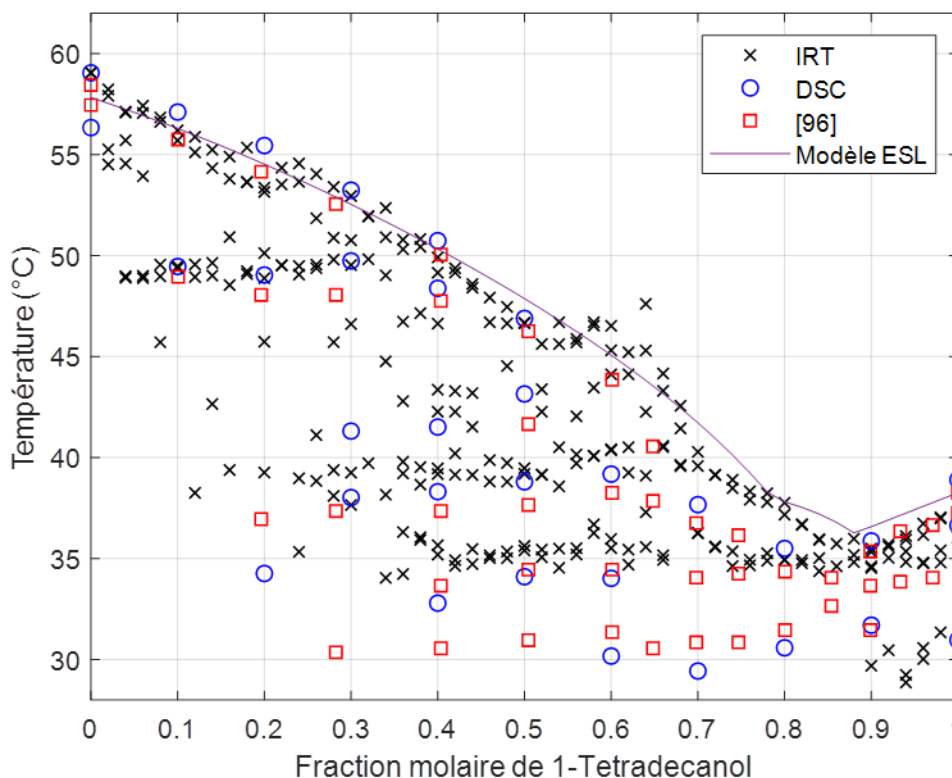


Figure 28 Diagramme de phases du système binaire 1-Tétradécanol + 1-Octadécanol obtenu par la méthode IRT puis validé par des mesures DSC, des résultats expérimentaux extraits de la littérature et un modèle ESL utilisant la méthode Margules-3-suffixes

Le diagramme de phases obtenu par IRT pour le système 1-Tétradécanol + 1-Octadécanol est en accord avec celui décrit dans [96] et nos résultats DSC. Sa forme rappelle celle des diagrammes de phases des systèmes binaires d'acides gras précédemment étudiés. On remarque que toutes les transitions horizontales recensées dans la littérature et celles mesurées en DSC sont également détectées par IRT. Pour ce qui est du liquidus, il est globalement bien décrit à l'exception de la portion dans la plage 70mol%TD-85mol%TD qui semble surestimer le liquidus réel. Il est probable que cette déviation soit due à la présence successive de plusieurs transitions rendant l'interprétation des résultats compliquée. On remarque notamment un certain écart entre les résultats DSC réalisés dans ce cas et ceux présents dans la littérature. Une transition n'a notamment pas pu être détectée autour de 35 °C pour l'échantillon de 70mol%TD + 30mol%OD. Le liquidus modélisé présente ici une déviation non négligeable par rapport à la représentation du liquidus expérimental pour la partie du diagramme riche en 1-Tétradécanol. D'une part, cette déviation peut s'expliquer par le faible nombre de points expérimentaux composant la partie droite du liquidus en comparaison avec la partie gauche. En découle un ajustement qui accommodera mieux la partie du liquidus comprenant le plus de données expérimentales. D'autre part, il est probable que la composition péritectique ait été mal déterminée dans la littérature. En effet,

celle-ci a été déterminée grâce à un tracé de Tammann basé sur un nombre de mesures insuffisant d'autant plus que la succession de transitions pour ce système rend la déconvolution des courbes DSC compliquée.

3.2.4. Système binaire 1,6-Hexanediol + acide gras

Comme pour les systèmes binaires alcool gras + acide gras. La combinaison des acides gras avec le 1,6-Hexanediol est très rare dans la littérature. On ne retrouve en effet qu'un cas d'étude [94] jusqu'à présent. Compte tenu de la complexité des diagrammes de phases de systèmes binaires présentés précédemment, il est intéressant d'évaluer la capacité de la méthode IRT à estimer le diagramme de systèmes composés de constituants relativement différents. Selon les auteurs dans [94], le diagramme de phases de tels systèmes s'apparente à un diagramme de phases eutectique simple tel que décrit dans la Figure 29. Deux systèmes sont ici étudiés : HO+LA et HO+CA. Leur diagramme de phases sont respectivement présentés en Figure 30 et 31.

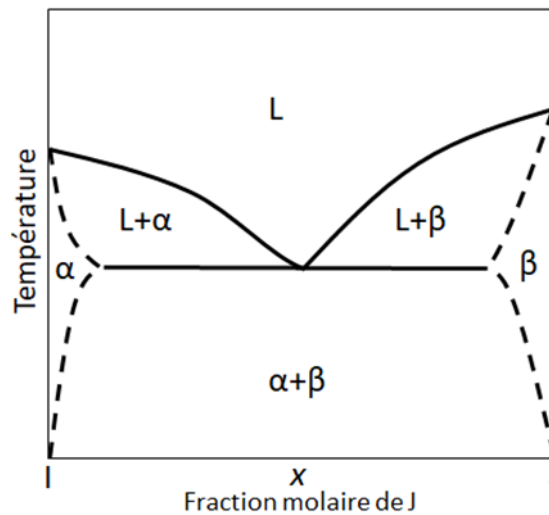


Figure 29 Diagramme de phases des systèmes binaires 1,6-Hexanediol + Acide gras étudiés tels que décrits dans la littérature

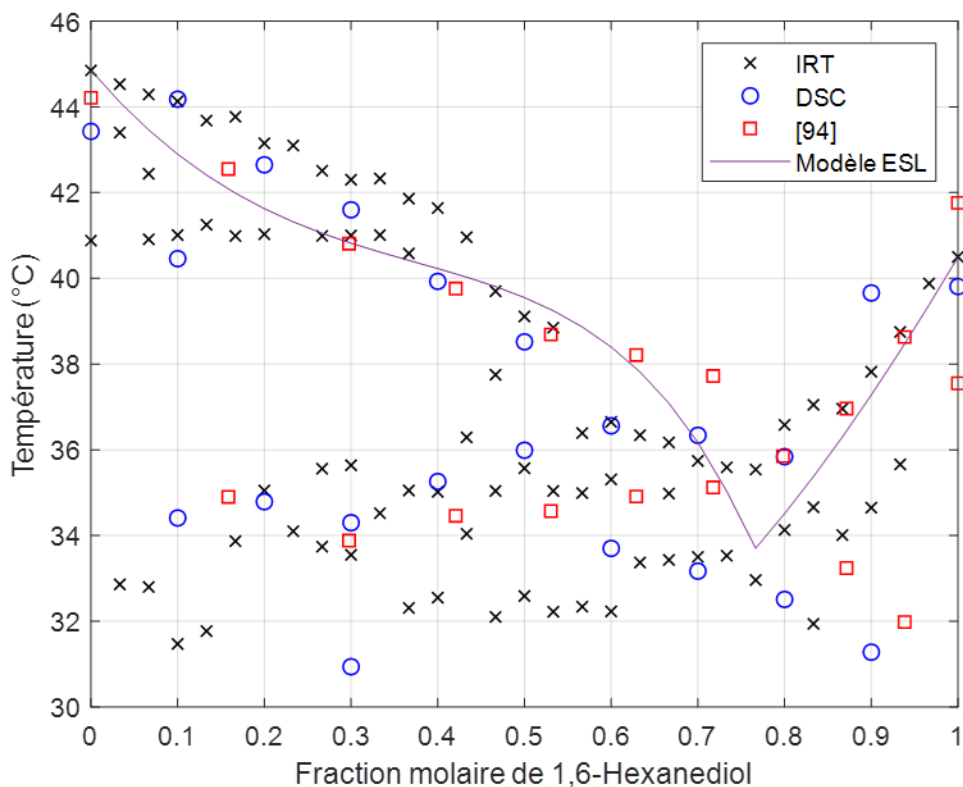


Figure 30 Diagramme de phases du système binaire 1,6-Hexanediol + Acide laurique obtenu par la méthode IRT puis validé par des mesures DSC, des résultats expérimentaux extraits de la littérature et un modèle ESL utilisant la méthode Margules-3-suffixes

Pour le système 1,6-Hexanediol + Acide laurique, le diagramme de phases obtenu par IRT est relativement proche de celui établi grâce à nos mesures DSC. En revanche, on remarque une déviation conséquente entre nos résultats et ceux présentés dans la littérature. Le diagramme de phases apparaît plus complexe que celui présenté dans la littérature. La zone de la transition eutectique a été difficilement obtenue en IRT où il semblerait que plusieurs transitions se produisent dans une plage de températures restreinte. On remarque, que dans la plage 55mol%HO-75mol%HO, la forme du liquidus s'apparente plutôt à ce qui a pu être retrouvé pour les diagrammes de phases de systèmes binaires d'acides gras. Le liquidus modélisé n'est pas cohérent avec celui mesuré expérimentalement. Il est possible dans ce cas que la différence importante entre les deux constituants rende l'utilisation de la méthode Margules-3-suffixes inefficace, celle-ci étant généralement réservée à des systèmes de matériaux relativement similaires ou dont la non-idéalité en solution reste faible [97].

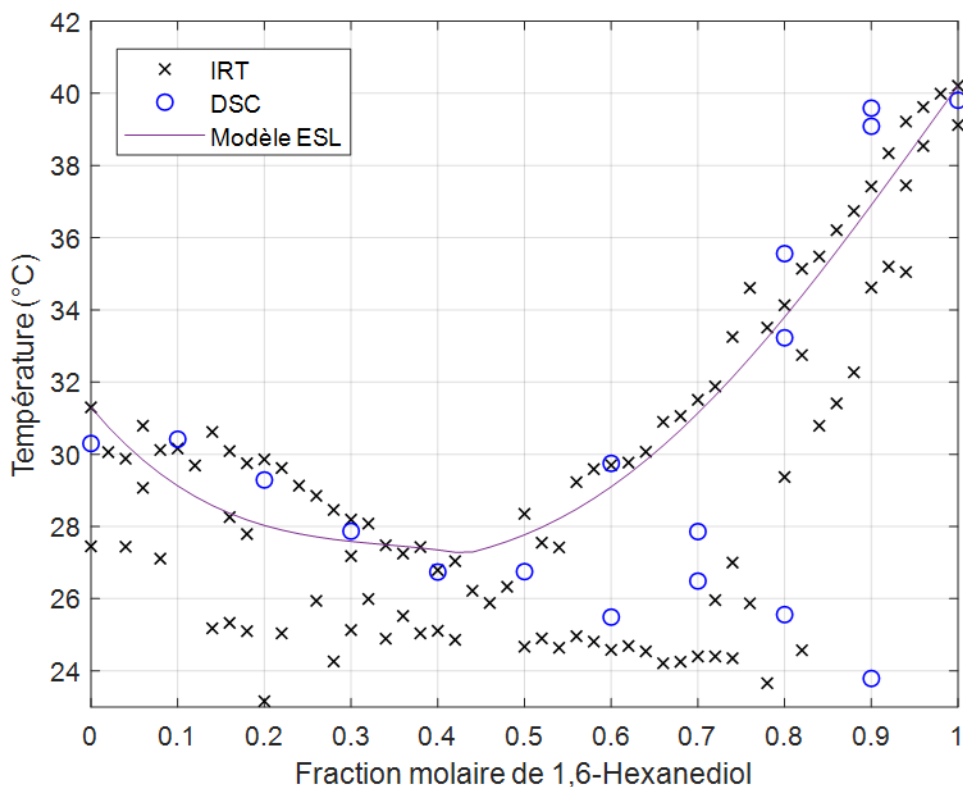


Figure 31 Diagramme de phases du système binaire 1,6-Hexanediol + Acide caprique obtenu par la méthode IRT puis validé par des mesures DSC et un modèle ESL utilisant la méthode Margules-3-suffixes

Le système binaire 1,6-Hexanediol + Acide caprique n'est décrit nulle part dans la littérature. Comme pour le système précédent, le diagramme de phases obtenu par la méthode IRT est en accord avec les mesures faites en DSC. Le liquidus est retrouvé quasi-idéalement mais la transition eutectique n'est en revanche pas détectée de manière sûre en DSC. On remarque de plus qu'un potentiel domaine de solubilité dans la plage 75mol%HO-100mol%HO est obtenu avec la méthode IRT bien qu'il ne soit pas totalement confirmé par les résultats DSC. Le liquidus modélisé est aussi, dans ce cas, relativement éloigné de celui décrit expérimentalement. Ceci vient conforter nos hypothèses émises précédemment.

3.3. Discussion

La méthode IRT a ainsi permis l'établissement de diagrammes de phases en accord avec des mesures réalisées en DSC, des résultats extraits de la littérature ainsi qu'un modèle thermodynamique pour la majorité des systèmes binaires étudiés. Un des objectifs et challenge majeur de sa mise en œuvre est de pouvoir identifier rapidement les compositions eutectiques de ces systèmes binaires à travers l'établissement rapide de diagrammes de phases. Suite à l'obtention de ces diagrammes, des mesures DSC ont été menées visant à évaluer la composition eutectique exacte au pourcent près. Le Tableau 4 compile les compositions molaires eutectiques et les températures de transitions eutectiques mesurées

par le biais de la méthode IRT, de mesures DSC et comme indiqué dans la littérature. La Figure 32 compile quant à elle les courbes DSC des différentes compositions eutectiques identifiées.

Tableau 4 Comparaison des compositions et températures eutectiques obtenues entre la méthode IRT, des mesures DSC et des résultats de la littérature [6–8,87,98,99]

(I)+(J)	Composition molaire eutectique (mol% de I)			Température eutectique (°C)		
	IRT	DSC	Lit.	IRT	DSC	Lit.
CA+LA	72	73	65.00-70.00	21.14	21.65	17.00-22.96
CA+MA	84	83	78.60-82.80	24.24	24.14	20.08-25.12
CA+PA	87	88	81.86-92.30	27.95	26.10	21.80-27.51
CA+SA	93	91	91.40-96.60	26.91	26.01	25.71-30.18
LA+MA	71	73	64.30-68.90	33.07	33.66	32.60-35.79
LA+PA	79	79	69.47-83.70	35.46	34.60	32.70-37.01
LA+SA	82	87	81.40-90.70	39.57	40.15	37.00-39.49
MA+PA	77	75	53.40-69.40	45.81	44.81	39.80-46.85
MA+SA	81	81	68.89-81.00	47.01	45.77	44.00-52.00
PA+SA	70	67	64.40-67.20	55.36	54.41	50.40-56.71
HD+PA	66.7	60	N.D	45.89	45.56	N.D
PA+OD	46.7	50	44.70-49.00	48.57	47.64	48.95
OD+SA	66.3	65	N.D	55.44	53.93	N.D
HD+MA	55	55	55.00	38.83	37.76	38.91
TD+OD	86	86	85.40	34.61	35.12	34.05
HO+LA	76.6	78	76.60	35.54	32.95	34.36
HO+CA	46	46	N.D	25.88	25.49	N.D

Ainsi, le Tableau 4 montre une déviation moyenne sur la composition eutectique de seulement 1.70 % entre celle identifiée par IRT et celle obtenue par DSC. Compte tenu de la large plage de compositions retrouvée dans la littérature, cette déviation moyenne paraît insignifiante et montre tout l'intérêt de la méthode IRT dans ce cas d'applications. Enfin, la différence absolue de température moyenne entre la température de transition eutectique mesurée par IRT et par DSC est de 1.02 °C. Dans ce cas, une fois de plus, si l'on s'en réfère

aux valeurs de la littérature, cet écart est relativement faible ce qui prouve que, bien qu'étant une méthode d'approche préalable, la méthode IRT reste relativement précise.

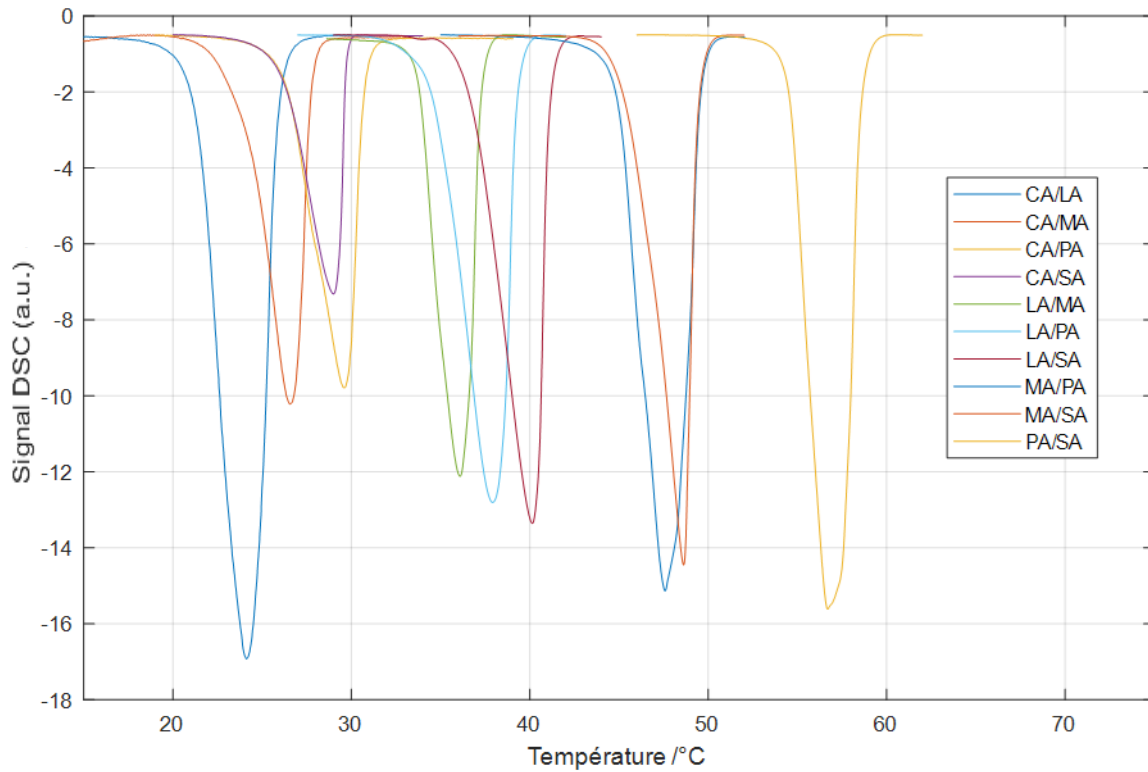


Figure 32 Courbes DSC des compositions eutectiques des 10 systèmes binaires d'acides gras étudiés

Un modèle ESL a également été utilisé afin de simuler le liquidus obtenu expérimentalement à partir des données IRT. Les différents paramètres a_{12} , a_{21} et $\Delta_r G^0$ déterminés pour la modélisation du liquidus pour chaque système étudié sont recensés dans le Tableau 5. Une comparaison y est également faite avec les paramètres obtenus dans la littérature et la qualité de la simulation est évaluée par le calcul de la déviation moyenne absolue (AAD) selon l'Equation 31 ou de la déviation standard σ_E selon l'Equation 32 en fonction de ce qui est calculé dans la littérature.

$$AAD = \sum_n \frac{|T_{n,exp} - T_{n,calc}|}{T_{n,exp} \times n_{tot}} \times 100 \quad (31)$$

$$\sigma_E = \sum_n \frac{|T_{n,exp} - T_{n,calc}|}{n_{tot}} \quad (32)$$

Tableau 5 Paramètres du modèle d'équilibre solide-liquide obtenus pour chaque système binaire d'acide gras étudié

	a_{12} (kJ/mol)		a_{21} (kJ/mol)		$\Delta_r G^0$ (kJ/mol)		AAD (%) / σ_E (°C)	
	IRT	[85]	IRT	[85]	IRT	[85]	IRT	[85]
CA+LA	-1.49	-1.56	0.17	-1.31	1.12	1.23	0.21%	0.12%
CA+MA	-2.02	-2.52	-0.93	-1.54	1.24	0.85	0.42%	0.14%
CA+PA	-2.66	-1.99	1.05	-0.98	N.A	N.A	0.61%	0.18%
CA+SA	-0.78	-1.04	-0.45	0.07	N.A	N.A	0.49%	0.17%
LA+MA	-4.58	-3.02	1.46	-2.31	1.83	1.89	0.35%	0.08%
LA+PA	-3.86	-5.01	-1.4	-1.78	2.2	2.11	0.33%	0.13%
LA+SA	-2.17	-1.97	0.37	0.35	N.A	N.A	0.22%	0.13%
MA+PA	-0.25	N.D	1.72	N.D	0.71	N.D	0.61%	N.D
MA+SA	-1.98	N.D	1.6	N.D	0.68	N.D	0.25%	N.D
PA+SA	-1.52	N.D	1.25	N.D	1.3	N.D	0.07%	N.D
HD+PA	1.66	N.D	2.53	N.D	N.A	N.A	0.18°C	N.D
PA+OD	0.08	-0.44	-1.33	-1.17	N.A	N.A	0.43°C	0.28°C
OD+SA	2.50	N.D	2.85	N.D	N.A	N.A	0.65°C	N.D
HD+MA	-0.63	-1.20	-0.13	-1.03	N.A	N.A	0.31°C	0.28°C
TD+OD	0.04	N.D	0.51	N.D	0.68	N.D	0.75°C	N.D
HDI+LA	4.21	N.D	-0.62	N.D	N.A	N.A	1.08°C	N.D
HDI+CA	4.18	N.D	-1.15	N.D	N.A	N.A	0.75°C	N.D

N.D : Non Disponible. N.A : Non Applicable.

On remarque dans le Tableau 5 que bien que les mêmes systèmes soient étudiés, des coefficients ajustés très différents peuvent être calculés. On voit aussi que la précision du liquidus modélisé dans la littérature est relativement supérieure à celle obtenue en ajustant sur les résultats obtenus par la méthode IRT. Pourtant, il est possible de constater dans les Figures 12 à 21 que les liquidus simulés sont dans la plupart des cas extrêmement proches de ceux obtenus expérimentalement. Plusieurs paramètres peuvent influencer ces différences. Tout d'abord, les ajustements réalisés dans la littérature sont basés sur une quinzaine des points expérimentaux en moyenne. De par sa rapidité, la méthode IRT a permis l'obtention d'un diagramme approché constitué de 31 à 101 jeux de données en seulement quelques heures. Ainsi, ajuster un modèle sur seulement quelques points obtenus avec une méthode standard précise par rapport à un ajustement fait sur une centaine de points obtenus avec une méthode à vocation estimatoire va entraîner une disparité des résultats. En outre, les propriétés des espèces pures dans [85] n'est pas identique à celles considérées dans ces travaux ce qui engendre des différences comme on peut le constater dans les Figures 19 et 20. Par ailleurs, des transitions horizontales supplémentaires non confirmées par la littérature ou nos mesures DSC semblent être présentes. La présence de ces transitions complexifie les diagrammes de phases des systèmes étudiés et par conséquent les liquidus obtenus. Il est possible dans ce cas que les hypothèses émises pour la formulation du modèle en Sous-Section 1.2 ne soient plus satisfaites ou que la méthode d'ajustement utilisée ne soit plus adéquate. Ces aspects seront évoqués ultérieurement dans ces travaux.

4. Amélioration de la méthode

La méthode IRT s'avère extrêmement prometteuse. Elle est potentiellement capable de grandement améliorer le rendement des activités liées à l'étude et au développement de nouveaux matériaux et pourrait être un atout considérable dans l'industrie. Il est par conséquent d'un intérêt primordial de s'attacher à évaluer l'influence des différents paramètres intervenant dans le cadre de son utilisation et pouvant impacter qualitativement et quantitativement les résultats obtenus. Dans ce contexte, une campagne d'essais est menée en vue d'identifier des conditions opératoires optimales.

De nombreux paramètres peuvent varier dans le cadre de l'emploi de la méthode IRT pour l'estimation de diagrammes de phases. Ces paramètres ont un impact sur la fiabilité des mesures et sur le rendement de la méthode qu'il convient d'évaluer. Les résultats de campagnes d'essais sont présentés dans cette section. Ces essais ont pour objectif d'isoler un paramètre d'influence et de déterminer son impact sur la méthode IRT en termes de précision, de temps et/ou d'économie. Les paramètres évalués sont : la taille des échantillons, la nature de la plaque support/substrat, le type de caméra infrarouge utilisée, la vitesse de chauffe, la fréquence d'acquisition et la morphologie et zone d'étude de l'échantillon.

La méthode IRT étant relativement nouvelle, son applicabilité à large échelle est à démontrer et nécessite par conséquent l'établissement du diagramme de phases d'un grand nombre de systèmes afin d'attester de sa fiabilité. Cet aspect est d'ailleurs l'objet de la Section 3. A l'étape actuelle de développement de la méthode, une étude extensive de l'influence des conditions opératoires apparaît prématurée. Les études présentées ci-après ont ainsi pour but d'identifier de manière préliminaire les paramètres ayant une influence négligeable sur l'établissement de diagrammes de phases et ceux qui nécessiteront des efforts afin de, soit évaluer précisément leur impact, soit permettre d'apporter une correction adaptée.

4.1. Influence de la taille des gouttes

La taille des gouttes déposées sur la plaque conditionne le nombre d'échantillons simultanés mesurables par le biais de la méthode IRT mais impacte également la quantité d'information récupérée pour chaque composition. En fonction de la caméra utilisée, une goutte est en effet constituée d'un certain nombre de pixels. Ainsi, plus une goutte a un diamètre important plus la surface occupée dans la scène thermique est importante et plus de signaux infrarouges sont enregistrés pour cette goutte. Il s'agit alors d'identifier si la différence initiale en termes de nombre de séries temporelles infrarouges enregistrées a un impact significatif sur l'interprétation des fonctions propres après traitement.

Dans ce cadre, deux cas d'étude sont considérés. Dans le premier cas, deux diamètres de gouttes sont testés : 3 et 7 mm. Cet écart de seulement quelques millimètres implique un ratio en termes de surface occupée dans la scène thermique de 5.44. Ce ratio est ainsi représentatif de la différence de quantité d'information récupérée lors de l'acquisition entre une goutte de 3 mm de diamètre par rapport à une de 7 mm. Dans le deuxième cas, le

diamètre des gouttes est fixé à 5 mm et l'on modifie l'éloignement entre la caméra et les échantillons afin d'influencer le nombre de pixels représentatif d'une goutte. Deux éloignements sont testés : proche et éloigné. Le cas de la caméra proche consiste en le montage standard avec une distance d'environ 40 cm entre l'objectif de la caméra et les échantillons. Pour la caméra éloignée, on place la caméra à une distance aussi grande que permise par le dispositif expérimental, soit environ 80 cm dans ce cas.

4.1.1. Matériaux et méthodes

Afin d'évaluer l'influence de cet écart, le diagramme de phases du système binaire d'acides gras Acide caprique + Acide palmitique est estimé pour les deux tailles de gouttes mentionnées. Le diagramme de phases du système binaire 1,6-Hexanediol + Acide caprique est quant à lui estimé pour deux niveaux d'éloignement entre la caméra et les échantillons. Les informations importantes concernant les espèces pures sont disponibles dans le Tableau 3. Les diagrammes de phases établis par IRT sont obtenus en suivant le même protocole décrit en Sous-Section 2.2. Dans cette étude une caméra infrarouge FLIR X6580 SC est utilisée avec une fréquence d'échantillonnage de 7 Hz. De la même manière, les résultats obtenus sont validés par des résultats DSC en suivant également le protocole décrit en Sous-Section 2.4.

Les données récupérées en termes de tailles, masses et espacements des gouttes pour ces expériences sont recensées dans le Tableau 6. Un exemple visuel d'une goutte de PA est également visible en Figure 33. Un exemple de goutte obtenu après segmentation est donné en Figure 34 pour les deux diamètres.

Tableau 6 Tailles, espacements et nombre de pixels des échantillons

	Diamètre (mm)	Espacement (cm)	Nombre de pixels
CA+PA	3 et 7	0.9 ± 0.01 et 2 ± 0.01	801 ± 172 et 1987 ± 432
HO+CA	5	1.1 ± 0.01	720 ± 136 et 977 ± 201



Figure 33 Gouttes de PA de 3 et 7 mm de diamètre à l'état solide (haut) et liquide (bas)

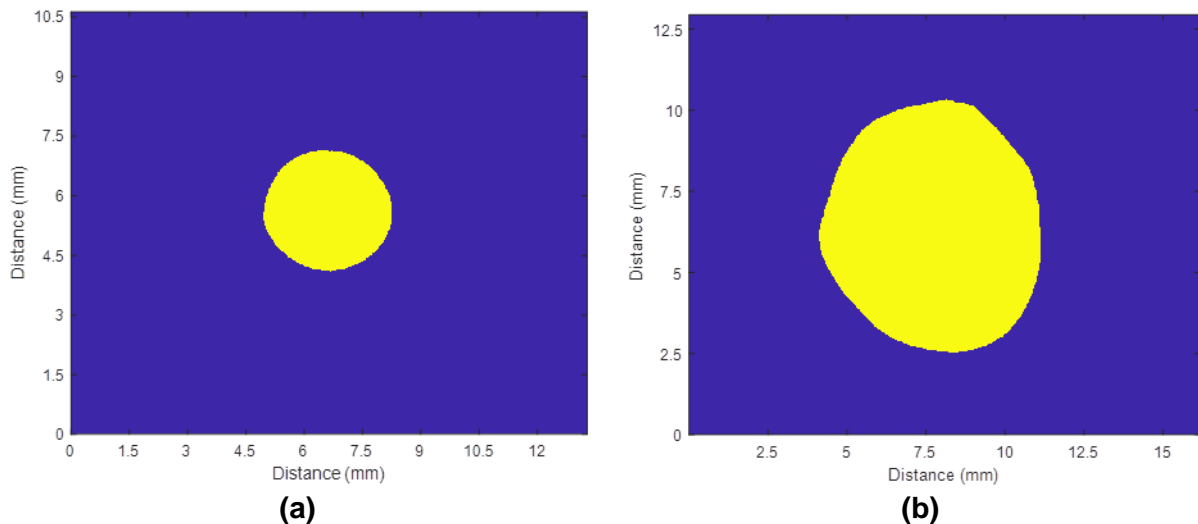


Figure 34 Images binaires de gouttes liquides de PA de : (a) 3 mm de diamètre; (b) 7 mm de diamètre

4.1.2. Résultats et discussion

La Figure 35 illustre les diagrammes obtenus pour le système d'Acide caprique + Acide palmitique qui sont complétés par des mesures DSC.

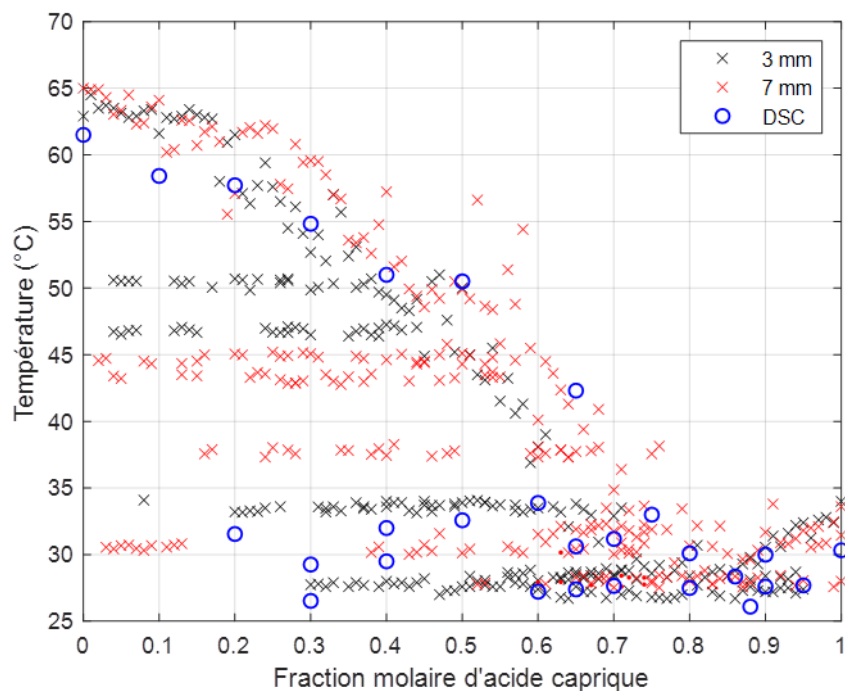


Figure 35 Diagramme de phases du système binaire CA + PA obtenu par la méthode IRT pour des gouttes de 3 mm (noir) et 7 mm (rouge) de diamètres et validation des résultats par mesures DSC [100]

Il est possible de constater que globalement les deux diagrammes de phases pour les deux diamètres de gouttes différents, parviennent à établir un diagramme de phases cohérent vis-

à-vis de celui retrouvé par mesures DSC. Si le liquidus paraît relativement bien coïncider avec celui obtenu par DSC, on remarque néanmoins des différences significatives dans les températures de transitions mesurées. Deux transitions sont retrouvées sous le liquidus entre 42 et 52 °C pour les deux diamètres mais celles-ci se retrouvent à des températures différentes en fonction du diamètre. Dans les deux cas, la détection se fait de manière stable et régulière mais pour les gouttes de 7 mm de diamètre celle-ci se fait à plus basse température. Ces transitions ne sont toutefois pas retrouvées par DSC, il n'est donc pas possible de conclure par rapport à quel cas de figure est plus fiable. On remarque qu'à plus basses températures les gouttes de 3 mm permettent une détection plus consistante de ce qui apparaît être une transition péritectique selon les auteurs dans [59]. La détection de la transition eutectique apparaît elle aussi plus précise. La Figure 36 compare la deuxième et la troisième fonction propre (la première fonction propre n'est jamais considérée car elle représente une moyenne des signaux dans une goutte) pour chaque taille de goutte pour un échantillon de fraction molaire 53mol%CA.

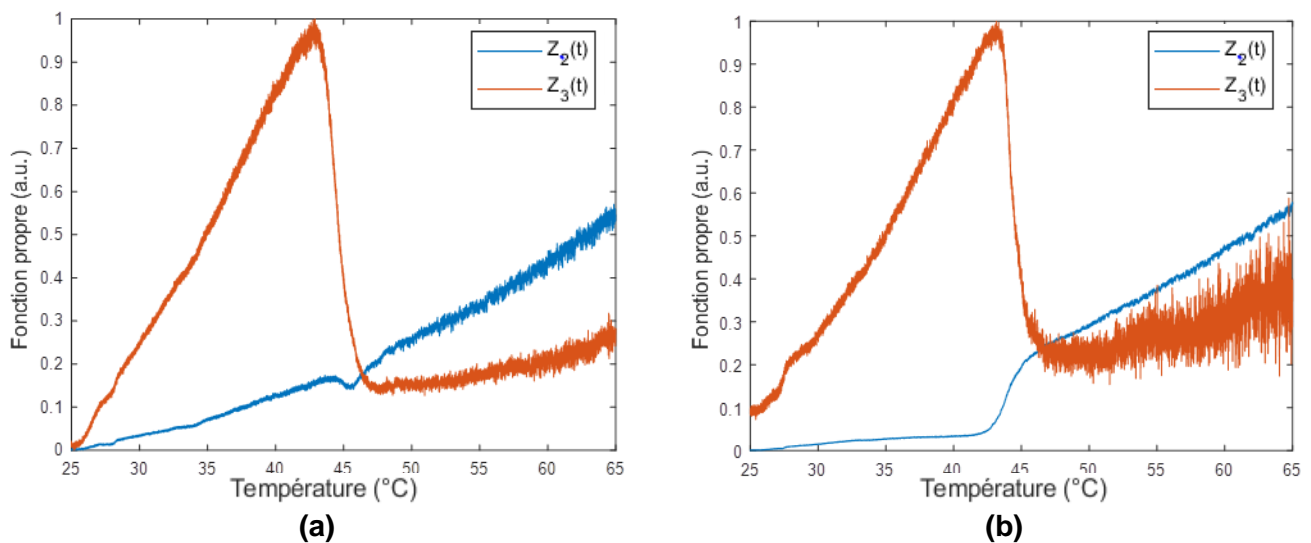


Figure 36 Fonctions propres Z obtenues pour des échantillons de CA+PA de fraction molaire 53mol%CA pour: (a) un diamètre de 3 mm; (b) un diamètre de 7 mm

On remarque que les variations dans les fonctions propres pour la goutte de 3 mm apparaissent plus franches et permettent dans ce cas la détection de la transition péritectique autour de 34 °C. Pour la goutte de 7 mm, ces variations sont plus étalées et peuvent comme c'est le cas ici ne pas permettre la distinction fiable d'une transition. La deuxième fonction propre présente un léger changement de pente autour de 34 °C également mais celui-ci n'est pas suffisamment marqué pour considérer avec certitude la présence d'une transition. Cette latence ou cet étalement de la variation dans les fonctions propres peut s'expliquer par le fait que comme plus de matière est présente dans la goutte de 7 mm de diamètre, la répartition de températures peut ne pas être homogène comme souhaité. Ceci peut entraîner certaines irrégularités ou pertes de transitions dans le bruit de mesure.

On remarque en revanche que le diagramme de phases obtenu par la méthode IRT avec les gouttes de 7 mm de diamètre est mieux dépeint dans la plage de fractions molaires 60mol%CA-80mol%CA. On voit notamment que le liquidus est considérablement plus proche des mesures DSC que pour les gouttes de 3 mm de diamètre. Si l'on se réfère aux premières fonctions propres en Figure 35, on voit que bien que la déviation est plus abrupte pour les gouttes de petite taille, il existe une période transitoire pendant laquelle le signal

retrouve une tendance quasi-linéaire. Pendant cette période, l'interprétation de la fonction propre est délicate tant il est compliqué de déterminer si une variation se produit ou si il s'agit seulement de cette période transitoire. Pour cette fonction, dans le cas de la goutte de 7 mm de diamètre, on remarque que la variation, bien que plus lente, est considérablement plus homogène. Ainsi, dans ce cas, l'interprétation du signal est facilitée. Dans cette région du diagramme de phases, où de nombreuses transitions semblent se produire consécutivement et de manière rapprochée, avoir une goutte de plus grande taille semble plus adapté.

La quantité d'information apportée par le surplus de pixels et le gradient de température existant apparaît permettre la distinction de transitions dans l'échantillon, se produisant dans une gamme de températures relativement restreinte. Une étude plus détaillée visant à étudier la répartition des signaux dans une goutte en fonction de sa morphologie pourra apporter des éléments de réponse quant à cette disparité. Ceci est exploré ultérieurement en Sous-Section 4.5. Les résultats montrent néanmoins que la différence de taille des gouttes ne semble pas apporter d'inconvénients majeurs. Chacune apporte des avantages et des inconvénients et il semblerait qu'un compromis doit être trouvé pour déterminer une taille optimale. Ainsi un diamètre de goutte d'environ 5 mm paraît être une bonne solution de manière à bénéficier des avantages de chacun et de limiter leurs inconvénients.

Le diagramme de phases du second système est ainsi estimé par IRT avec un diamètre de gouttes de 5 mm et pour un cas avec la caméra proche des échantillons et un cas avec celle-ci éloignée. Les diagrammes obtenus ainsi que les mesures DSC complémentaires sont affichés en Figure 37.

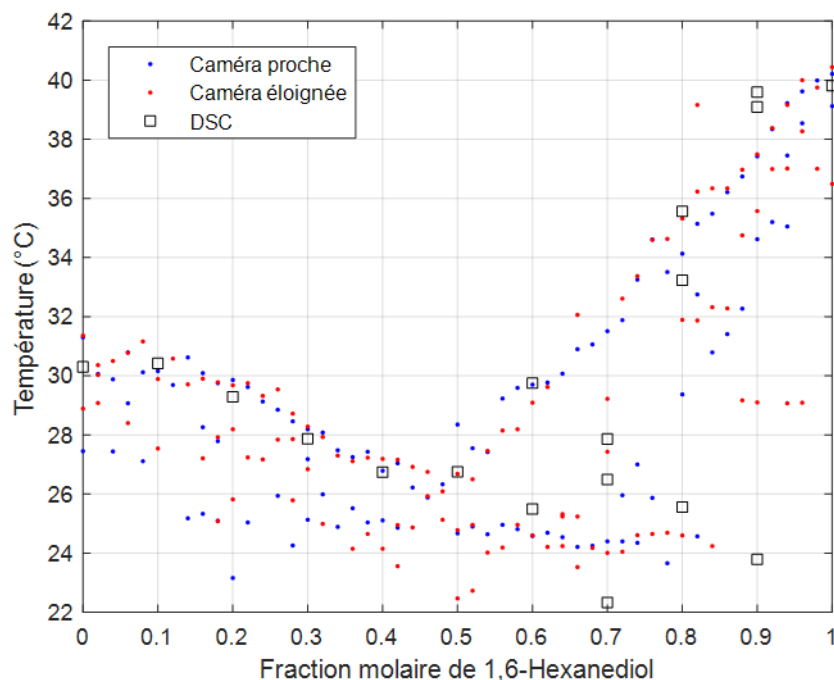


Figure 37 Diagramme de phases du système binaire HO + CA obtenu par la méthode IRT pour deux éloignements de caméra et validé par des mesures DSC

On remarque que les conclusions dans ce cas d'étude sont globalement les mêmes que pour le cas précédent. Il apparaît qu'avec la caméra proche et donc des gouttes représentées par plus de pixels, le liquidus est légèrement mieux décrit. Il semblerait même

qu'un domaine de solubilité soit partiellement détecté dans la plage 70mol%HO-100mol%HO. Ainsi des échantillons composés d'environ 1000 pixels semblent permettre l'obtention de diagrammes de phases satisfaisants au vu des résultats obtenus pour ces deux systèmes.

4.2. Influence de la nature de la plaque support

Bien que seuls les échantillons soient conservés pour l'analyse après traitement du film, la plaque support représente tout de même la majorité de la scène thermique enregistrée. Comme évoqué dans [66], le signal infrarouge peut être influencé par de nombreux paramètres tels que la position de la caméra, son orientation vis-à-vis de la scène thermique mais également l'environnement. Il est ainsi intéressant d'observer dans un premier temps l'influence que peut avoir l'émissivité du matériau support sur la qualité des résultats obtenus par la méthode IRT. Dans ce contexte, une plaque en Aluminium est considérée avec trois traitements différents :

- i) la plaque est recouverte d'une fine couche de peinture noire d'émissivité très proche de 1
- ii) la plaque est soumise à un polissage spéculaire « miroir » afin d'approcher son émissivité de 0
- iii) la plaque est polie grossièrement mais uniformément. Ceci permettra l'étude de plaque support d'émissivités différentes : proche de 1 pour la première, proche de 0 pour la seconde et avec une émissivité intermédiaire pour la dernière

Dans un deuxième temps, l'étude est menée sur une plaque en Acier inoxydable polie grossièrement elle-aussi afin d'évaluer ici l'influence de la conductivité thermique de la plaque sur les résultats obtenus par le biais de la méthode IRT.

4.2.1. Matériaux et méthodes

Pour cette étude, le diagramme de phases du système binaire 1,6-Hexanediol + Acide laurique est établi grâce à la méthode IRT pour 31 échantillons (de 0mol%HO à 100mol%HO par incréments de 3.333mol%) avec la caméra infrarouge FLIR X6580 SC selon le protocole décrit en Section 2.2 et pour une fréquence d'acquisition de 7 Hz. Les résultats obtenus sont comparés avec des mesures réalisées en DSC selon le protocole décrit en Sous-Section 2.4. Les informations concernant les espèces pures considérées sont disponibles dans le Tableau 3.

4.2.2. Résultats et discussion

La Figure 38 présente les diagrammes de phases établis par la méthode IRT pour une plaque support en Aluminium peinte en noir, polie miroir et polie grossièrement.

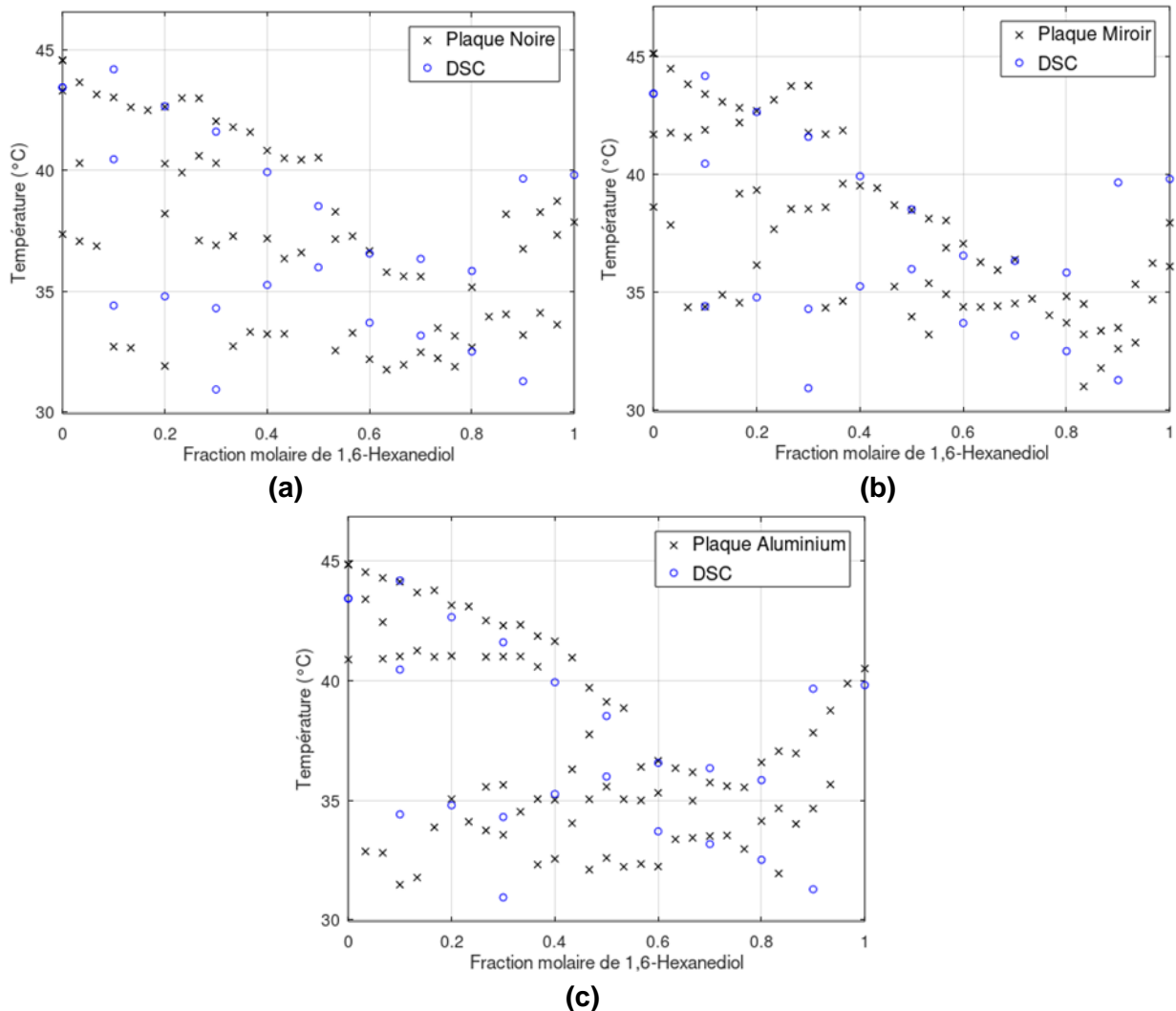


Figure 38 Diagramme de phases du système HO + LA estimé par la méthode IRT et validé par des mesures DSC pour une plaque support en Aluminium : (a) peinte en noir; (b) polie miroir; (c) polie grossièrement

On remarque que pour la plaque peinte en noir, le liquidus du système HO + LA est relativement bien décrit. En effet, seule la plage de compositions 70mol%-85mol% semble être moins bien retranscrite. Pourtant, le traitement d'images décrit en Section 2.3.1 n'a pas pu être réalisé automatiquement dans ce cas. Les matières organiques en général sont en effet caractérisées par des émissivités proches de l'unité [66,101]. Ainsi, la distinction entre la plaque et les échantillons lors du traitement devient compliquée. Elle nécessite d'être réalisée manuellement, entraînant par conséquent une certaine incertitude quant à l'appartenance de certains pixels à une goutte. Pour ce qui est des transitions sous le liquidus, une transition autour de 40 °C dans la plage 0mol%HO-40mol%HO est détectée et partiellement confirmée par une mesure DSC. Les mesures DSC font état d'une transition autour de 35 °C dans la plage 10mol%HO-60mol%HO alors que l'IRT pour la plaque peinte

en noir en positionne une autour de 37°C dans la même plage de compositions. Bien que légèrement surestimée, il pourrait s'agir de la même transition, qui s'apparente à une transition eutectique. Enfin, une dernière transition semble être détectée par DSC sous la transition eutectique. La forme et la nature de cette transition est incertaine mais l'IRT en recense également une, horizontale, autour de 32-33 °C.

Le diagramme de phases établi pour la plaque polie miroir présente des irrégularités importantes dans le liquidus. On remarque en effet, que la partie droite du liquidus a été difficilement détectée ou a été fortement sous-estimée. On retrouve également dans la plage 20mol%HO-40mol%HO une discontinuité dans le liquidus. Cette discontinuité se retrouve également de manière plus succincte pour la plaque peinte en noir. Ceci pourrait s'expliquer par la présence détectée d'une transition horizontale autour de 40 °C qui peut rendre l'interprétation des fonctions propres compliquée. Dans ce cas, la transition eutectique apparaît mieux décrite que précédemment mais la transition sous le liquidus n'apparaît plus sur le diagramme de phases établi grâce à la méthode IRT.

Une plaque en Aluminium grossièrement polie présente une émissivité autour de 0.2 environ selon [101]. On observe que le diagramme de phases établi pour cette plaque est le meilleur obtenu entre les trois cas. Le liquidus apparaît particulièrement en accord avec les mesures DSC. En outre, toutes les transitions détectées en DSC sous le liquidus semblent avoir également été détectées avec la méthode IRT.

Ainsi, il apparaît qu'une attention particulière doit être prise afin de pouvoir faire la distinction entre la plaque et les gouttes échantillons. Une étude avancée peut être requise afin de confirmer cette conclusion mais il semblerait que bien qu'une émissivité proche de zéro facilite le traitement d'images, une émissivité plus élevée semble donner les meilleurs résultats dans ce cas. Le matériau support pourrait devoir être choisi à l'avenir de manière à ce que son émissivité soit adaptée à celle des échantillons testés.

La Figure 39 présente les diagrammes de phases du système HO +LA obtenu pour la plaque en Aluminium grossièrement polie et une plaque en Acier inoxydable ayant subi le même traitement.

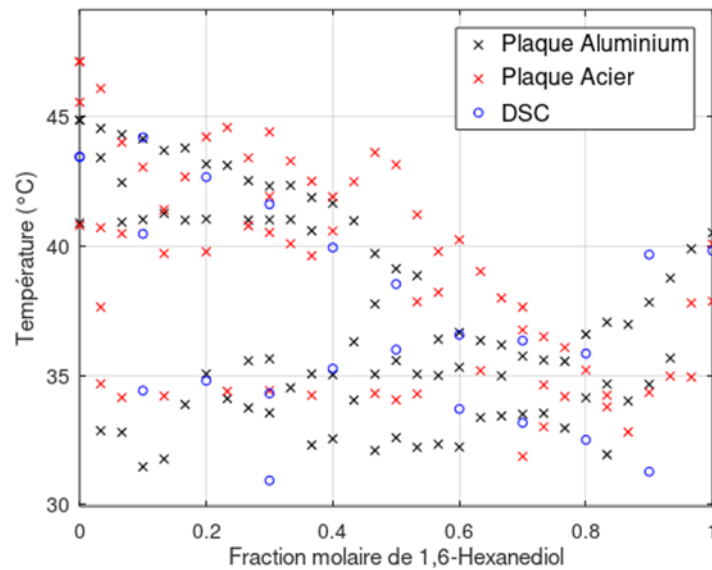


Figure 39 Diagramme de phases du système HO + LA estimés par la méthode IRT puis validés par des mesures DSC pour une plaque support en Aluminium et une plaque support en Acier

Le diagramme de phases obtenu avec la plaque en Acier présente de fortes irrégularités et discontinuités et semble globalement soit surestimer la position du liquidus, soit ne pas parvenir à le décrire. Si l'on peut potentiellement s'attendre à un décalage notable des deux diagrammes estimés à cause de la différence de conductivité thermique (la plaque en Aluminium étant très conductrice alors que la plaque en Acier inoxydable l'est très peu), une telle discontinuité ne peut s'expliquer seulement par cette différence. Le changement de plaque n'ayant pas eu d'influence sur la morphologie des gouttes obtenues, le manque d'uniformité dans le diagramme de phases obtenu pour la plaque en Acier suggère qu'un gradient thermique puisse exister dans la plaque. Une étude sera donc requise afin d'évaluer si un gradient existe bel et bien et afin d'identifier la possible correction à apporter si le cas est avéré.

4.3. Caméra infrarouge

L'équipement essentiel du dispositif expérimental utilisé pour la méthode IRT pour l'établissement de diagrammes de phases est la caméra infrarouge. Il existe une gamme importante de détecteurs infrarouges, de différents types, caractéristiques et coût. Afin d'obtenir des résultats de qualité satisfaisante pour le moindre coût et en moins de temps possible, il est nécessaire d'évaluer les performances de la méthode en fonction du type de caméra utilisée. Par conséquent, dans cette étude, deux caméras infrarouges présentant des caractéristiques très différentes sont comparées. Leurs performances et l'influence de leurs paramètres sont évaluées en se basant sur l'estimation de diagrammes de phases de 4 systèmes binaires d'acides gras et d'alcools gras de complexité croissante. La précision des résultats est en outre comparée à ceux obtenus par le biais de mesures DSC et extraits de la littérature.

4.3.1. Matériaux et méthodes

Les 4 systèmes binaires considérés dans cette étude sont : Acide palmitique + Acide stéarique, 1-Hexadecanol + Acide myristique, 1-Hexadecanol + 1-Octadecanol et Acide myristique + Acide stéarique. Toutes ces espèces pures sont des acides gras et alcools gras. Les principales caractéristiques et propriétés thermiques des matériaux purs sont données dans le Tableau 3.

Pour les 4 systèmes étudiés, 3 séries d'expériences sont menées. Pour la première, le diagramme de phases des 4 systèmes est établi par la méthode IRT en utilisant une caméra infrarouge haut de gamme, identique à celle utilisée dans [4,100,102]. Les diagrammes sont obtenus par l'étude de 101 gouttes avec des compositions molaires variant de 0 à 100% par incrément de 1%. La seconde série d'expériences vise à vérifier dans un premier temps l'applicabilité d'une caméra infrarouge d'entrée de gamme pour l'estimation de diagrammes de phases par la méthode IRT. Dans ce but, le diagramme de phase de systèmes HD+MA et PA+SA est estimé grâce à 21 gouttes de compositions molaires allant de 0 à 100% par incrément de 5%. Cette série est effectuée afin de s'assurer que l'estimation de diagrammes de phases à l'aide de cette caméra est réalisable. Une fois cet aspect vérifié, une dernière série est réalisée sur les deux systèmes restant mais cette fois-ci pour 101 gouttes comme pour la première série.

Les caméras infrarouges utilisées dans le cadre de cette étude sont le FLIR X6580 SC et l'OPTRIS PI 450, toutes deux présentant des différences considérables. La caméra de chez FLIR est une caméra haut de gamme dont l'utilisation est principalement réservée à l'imagerie thermique pour des applications R&D tandis que l'OPTRIS est une caméra d'entrée de gamme dont le prix est estimé environ 15 fois moindre que la FLIR (et 3 à 4 fois moins cher qu'un DSC d'entrée de gamme également). Ci-après sont détaillées les caractéristiques essentielles de ces deux caméras et est également évalué, l'impact supposé de ces différences sur l'estimation de diagrammes de phases par la méthode IRT. Les spécifications de ces deux caméras sont disponibles dans le Tableau 7 telles qu'indiquées par le fabricant.

Tableau 7 Caractéristiques des caméras infrarouges

Modèle	FLIR X6580 SC	OPTRIS PI 450
Résolution	640 x 512 pixels	382 x 288 pixels
Nombre de pixels	327 680	110 016
Type de détecteur/Matériaux	InSb (Photodétecteur à longueur d'onde moyennes)	Microbolomètre (Détecteur à grandes longueurs d'ondes)
Refroidissement du capteur	Oui (-196 °C)	Non
Fréquence d'acquisition maximale (Hz)	355	80
Gamme de longueurs d'ondes (µm)	1.5 to 5.4	7.5 to 13
Temps d'intégration (µs) / Constante de temps (µs)	0.5 to 20 000	8 000 to 10 000*
Précision	± 1 °C or ± 1 % de la valeur lue	± 2 °C or ± 2 % de la valeur lue

*: Donnée non disponible. Les valeurs indiquées sont des valeurs typiques pour des microbolomètres [66,103].

4.3.1.1. FLIR X6580 SC

La camera FLIR X6580 SC est un photo-détecteur refroidi avec un détecteur en Indium-Antimoine (InSb). Elle permet des images à une résolution de 640 x 512 pixels jusqu'à une fréquence maximale de 355 Hz. En ce qui concerne la précision des relevés effectués avec celle-ci, un ratio Signal-Bruit (SNR) élevé est attendu avec une déviation en température équivalente en bruit (NETD) de seulement 18 mK et des mesures précises tant géométriquement qu'en valeur avec un pas de pixel de 15 µm seulement. Elle est également caractérisée par une déviation nominale relativement faible ± 1°C ou 1% de la valeur lue. La caméra inclut une plage étendue de temps d'intégration allant de 0.5 à 20 000 µs, permettant une faible latence ou retard de mesure. Il est à noter cependant que les temps d'intégration typiques pour l'application concernée sont situés entre 600 et 1000 µs. De plus, la plage de longueurs d'ondes du détecteur est comprise entre 1.5 et 5.4 µm et l'appareil est calibré entre 5 et 300 °C.

4.3.1.2. OPTRIS PI 450

La caméra OPTRIS PI 450 est un microbolomètre non-refroidi. Il permet l'acquisition d'images avec une résolution de 388 x 288 pixels jusqu'à une fréquence maximale de 80 Hz. Concernant la sensibilité et précision de cette caméra d'entrée de gamme, le NETD est environ 2 fois plus élevé qu'avec la caméra précédente (40 mK) et le pas du détecteur est en revanche relativement similaire (17 µm). La précision du relevé est également évaluée comme étant 2 fois inférieur à celui de la FLIR. Le temps de réponse du microbolomètre est évalué en termes de constante de temps correspondant globalement au temps nécessaire à l'équipement d'imagerie thermique à détecter une variation de signal. Ce paramètre fixe n'est

pas donné par le fournisseur mais des valeurs typiquement retrouvées dans la littérature pour ce genre de capteurs sont 8-10 ms [66,103]. La plage de longueurs d'ondes de la caméra est quant à elle entre 7.5 et 13 μm et inclut trois plages de températures de d'utilisation : -20-100 °C, 0-250 °C and 150-900 °C.

4.3.1.3. *Comparaison*

Les photo-détecteurs refroidis sont fortement recommandés pour les applications dynamiques [66] où des sensibilités élevées, de hautes fréquences d'acquisition et résolutions peuvent être obtenus là où les capteurs thermiques non-refroidis ne le peuvent pas. Cependant, le principe de la méthode IRT suppose une montée en température relativement lente, d'échantillons immobiles dont l'observation est principalement faite à l'échelle macroscopique. Dans ce contexte, il n'est pas garanti que le niveau de performance pouvant être obtenu avec la FLIR soit nécessaire. Il est ainsi possible qu'un microbolomètre d'entrée de gamme tel que l'OPTRIS puisse être compétitif dans le cadre de l'établissement de diagrammes de phases par la méthode IRT.

Le détecteur FLIR est capable de faire l'acquisition de 3 fois plus de pixels que l'OPTRIS. Bien que plus de données implique également plus temps dédié au traitement des données, un relevé plus précis du flux radiatif émis par chaque goutte peut être attendu avec la caméra FLIR. Pourtant, dans l'analyse précédemment détaillée traitant de l'influence de la taille des gouttes sur les résultats de la méthode IRT, il a été mis en évidence qu'un rapport de surface occupée dans la scène thermique de 5.44 n'avait pas d'impact significatif sur la qualité du diagramme estimé. Ainsi, ici, le rapport du nombre de pixels pouvant être acquis par chacune des caméras ne dépassant pas 3, il peut être supposé que la différence en résolution n'aura pas une influence significative entre les résultats obtenus avec les deux caméras. Si cet aspect est avéré, le microbolomètre d'entrée de gamme s'avérerait une solution très intéressante car limitant à la fois le coût de la mise en œuvre de la méthode mais également temps requis pour le traitement des données.

Le photo-détecteur de FLIR est capable d'acquérir des images à une fréquence considérablement plus élevée que la camera OPTRIS. Cependant, la rampe de chauffe appliquée dans le cadre de la méthode IRT est de 1 °C/min (soit 0.017 °C/s). De plus, le contrôle en température PID n'est capable que de fournir une précision de relevé de 0.1 °C. Par conséquent, en considérant la précision du relevé de température par le thermocouple et la faible cadence de chauffe, il est peu probable que des fréquences d'acquisition supérieures à 10 Hz apportent des informations supplémentaires importantes sur les transitions de phases. La fréquence d'acquisition est ainsi choisie de manière à limiter la quantité de données enregistrées et limiter le temps de traitement associé.

En ce qui concerne, la différence de plages de longueurs d'ondes entre les deux capteurs, si l'on s'en réfère à la loi de Planck, illustrée en Figure 40, la radiance spectrale est supérieure à basses températures pour les grandes longueurs d'ondes [66,104]. Bien que le photo-détecteur soit caractérisé par une meilleure détectivité et par conséquent de meilleures performances, la plage de longueurs d'ondes du microbolomètre OPTRIS peut être un avantage pour ce dernier dans ce cas d'applications.

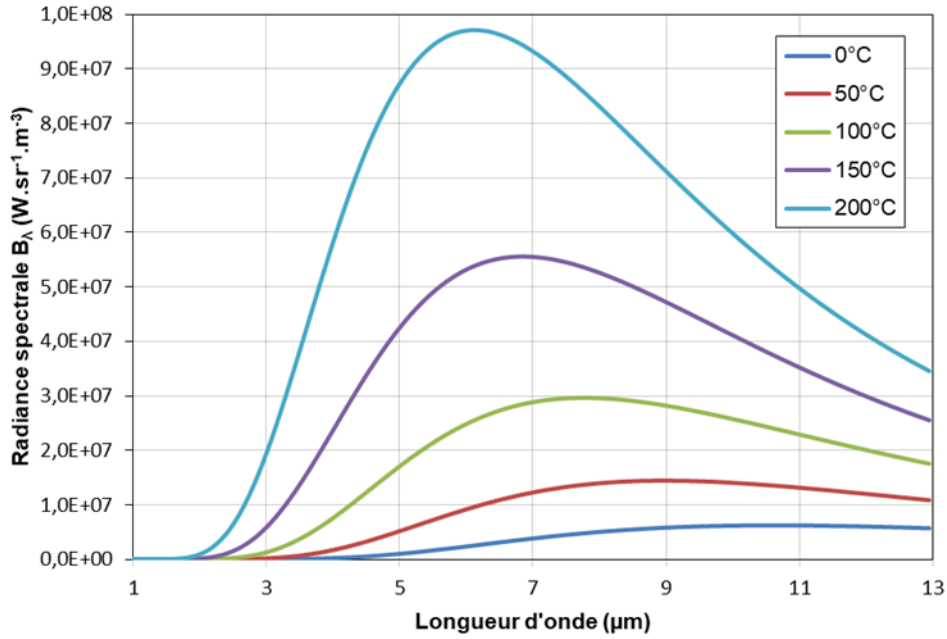


Figure 40 Radiance spectrale en fonction de la température et de la longueur d'onde

Enfin, pour ce qui est de la précision et fiabilité de mesures, plus de bruit est attendu avec la caméra OPTRIS. Cependant, il doit être mentionné que le traitement des signaux infrarouges et leur interprétation ne sont pas basés sur un relevé exact de valeurs mais sur la détection d'une variation de tendance. Ainsi, la précision et le niveau de bruit caractérisant chaque appareil ne devrait pas avoir un impact conséquent sur l'interprétation et l'obtention du diagramme de phases approché.

L'évaluation des performances de chaque caméra sur les diagrammes de phases estimés par le biais de la méthode IRT est faite par comparaison des résultats IRT avec ceux obtenus par mesures DSC. Qualitativement, il est souhaité que la méthode IRT puisse détecter la plupart des transitions identifiées avec la technique standard et que le diagramme établi soit globalement fidèle à celui décrit par DSC. Quantitativement, seront considérés les transitions détectées de manière consistante avec les deux caméras et au moins à deux reprises par DSC. Afin de simplifier l'analyse, la distinction est faite entre deux types de transitions : le liquidus et les transitions dites horizontales (eutectique, péritectique ...). Quelle que soit la transition détectée, la performance des caméras pour l'estimation de diagrammes de phases est évaluée en termes de précision et fiabilité. Pour la précision, la déviation de température entre les mesures DSC et les résultats IRT est calculée. Pour la transition liquidus, cet écart de température est calculé selon l'Equation 33 et l'écart entre transitions horizontales est calculé selon l'Equation 34.

$$\Delta T_L = \frac{\sum_{n=1}^{n_{tot}} (T_{n,A} - T_{n,B})}{n_{tot}} \quad (33)$$

avec ΔT_L l'écart de température moyen entre le liquidus obtenu par la méthode A et par la méthode B (A et B faisant référence soit à l'IRT soit à la DSC), $T_{n,A}$ la température du liquidus obtenu par la méthode A au point n , $T_{n,B}$ la température du liquidus obtenu par la méthode B au point n et le n_{tot} nombre total de points de comparaisons.

$$\Delta T_{H,i} = |\overline{T_{l,DSC}} - \overline{T_{l,IRT}}| \quad (34)$$

avec $\Delta T_{H,i}$ l'écart de température moyen entre la transition horizontale i obtenue par DSC et par IRT, $\overline{T_{l,DSC}}$ la température moyenne de la transition horizontale i obtenue par DSC et $\overline{T_{l,IRT}}$ la température moyenne de la transition horizontale i obtenue par IRT.

Pour la détermination de la fiabilité, la déviation standard est évaluée (calculée selon les Equations 35 et 36 en fonction de la transition) pour les échantillons pour lesquels la transition est détectée. Pour le liquidus, la déviation standard est calculée sur l'écart entre les résultats DSC et IRT alors que pour les transitions horizontales elle est calculée sur la température moyenne calculée pour la méthode donnée (DSC ou IRT). Il est à noter que les données de la littérature ne sont pas considérées pour la comparaison quantitative à cause des différences de pureté des espèces pures et des conditions opératoires différentes qui peuvent affecter les résultats et leur interprétation.

$$\sigma_L = \sqrt{\frac{\sum_{n=1}^{n_{tot}} (\Delta T_{n,L} - \Delta T_L)^2}{n_{tot}}} \quad (35)$$

avec σ_L la déviation standard pour le liquidus, $\Delta T_{n,L}$ l'écart de température du liquidus au point n entre les méthodes A et B et ΔT_L l'écart de température moyen entre le liquidus obtenu par les méthodes A et B.

$$\sigma_{H,i} = \sqrt{\frac{\sum_{n=1}^{n_{tot}} (T_{n,i} - \overline{T_{l,H}})^2}{n_{tot}}} \quad (36)$$

avec $\sigma_{H,i}$ la déviation standard pour la transition horizontale i , $T_{n,i}$ la température de transition horizontale au point i pour la méthode concernée et $\overline{T_{l,H}}$ la température moyenne de la transition horizontal i pour la méthode concernée.

4.3.2. Acide palmitique + Acide stéarique

Le diagramme de phases obtenu en appliquant la méthode IRT avec les deux caméras pour le système PA+SA est représenté en Figure 41. Il y est comparé aux diagrammes de phases et aux transitions détectées par DSC et extraites de la littérature [60]. La pureté de l'Acide palmitique dans la littérature est comparable à celle utilisée dans ce travail mais celle de l'Acide stéarique est ici supérieure. Les résultats DSC et ceux de la littérature exploitant la même méthode peuvent par conséquent ne pas parfaitement coïncider.

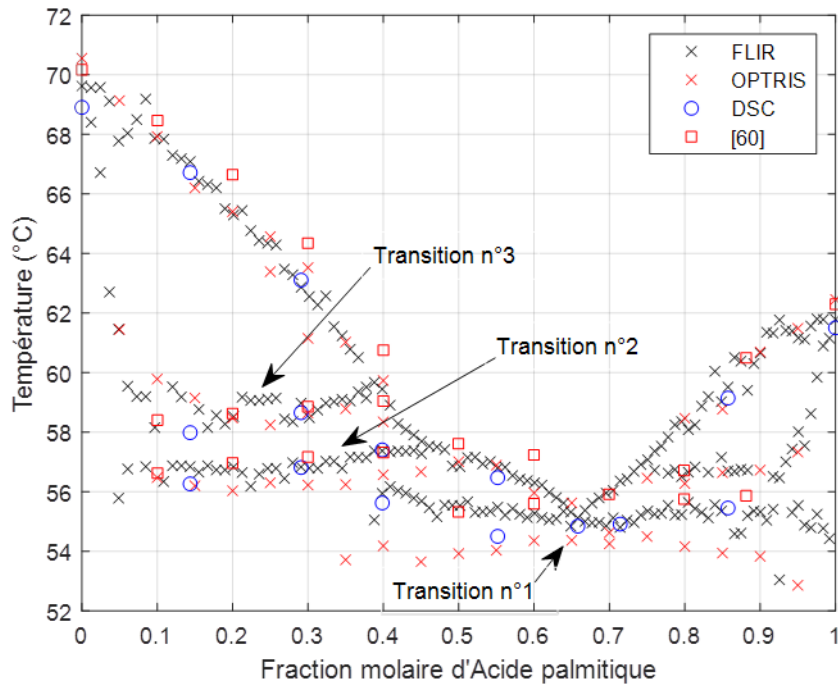


Figure 41 Diagramme de phases du système binaire PA+SA obtenu par la méthode IRT avec deux caméras infrarouges différentes, par mesures DSC et extraites de la littérature

Pour ce système, que le diagramme ait été estimé en exploitant le photo-détecteur refroidi FLIR ou le microbolomètre OPTRIS, les résultats apparaissent cohérents entre eux et vis-à-vis des mesures faites par techniques de calorimétrie standards. Toutes les transitions détectées par DSC ont également été détectées de manière consistante avec les caméras infrarouges. On remarque en outre dans les diagrammes de phases IRT des domaines qui pourraient s'apparenter à des domaines de solubilité solide qui sont par ailleurs en accord avec les travaux de Costa et al. [60]. Leur existence est cependant à nuancer car la confirmation de leur présence nécessite l'utilisation de méthodes supplémentaires comme la DRX par exemple.

La précision et la fiabilité de détection des différentes transitions identifiées sont respectivement données dans les Tableaux 8 et 9 pour les transitions horizontales et le liquidus.

Tableau 8 Comparaison de la détection des transitions horizontales entre la méthode IRT et les mesures DSC pour le système binaire PA+SA

	Transition n°1	Transition n°2	Transition n°3
$\bar{T}_{i,DSC} / ^\circ\text{C}$	55.06	56.82	58.32
$\sigma_{i,DSC} / ^\circ\text{C}$	0.46	0.57	0.47
n_{tot}	5	3	2
$\bar{T}_{i,OPTRIS} / ^\circ\text{C}$	54.07	56.29	58.60
$\sigma_{i,OPTRIS} / ^\circ\text{C}$	0.27	0.18	0.70
n_{tot}	12	7	6
$\bar{T}_{i,FLIR} / ^\circ\text{C}$	55.23	56.83	58.93
$\sigma_{i,FLIR} / ^\circ\text{C}$	0.31	0.34	0.70
n_{tot}	60	34	29

avec n_{tot} le nombre d'échantillons pour lesquels la transition i a été détectée.

Pour le système PA+SA, la détection de 3 transitions horizontales est évaluée. La déviation de température absolue entre les mesures DSC et les résultats obtenues par la méthode IRT avec la caméra OPTRIS est de 0.61 °C. Celle calculée en utilisant la FLIR s'élève à 0.26 °C. Bien que la caméra FLIR se soit avérée relativement plus précises, il reste à noter que l'écart obtenu avec l'OPTRIS est faible. L'utilisation d'une caméra d'entrée de gamme a ainsi permis d'obtenir une première identification relativement précise des transitions horizontales. En ce qui concerne la fiabilité de cette estimation, on remarque que les déviations standards calculées sont bonnes dans les deux cas, quelle que soit la caméra, avec des valeurs qui sont de l'ordre voire inférieures à celles obtenues par DSC. Cet aspect est particulièrement satisfaisant si l'on considère que la détection faite par IRT est réalisée sur une quantité de points bien plus importante qu'avec la DSC.

Tableau 9 Comparaison de la détection du liquidus entre la méthode IRT et les mesures DSC pour le système binaire PA+SA

	Comparaison DSC/OPTRIS	Comparaison DSC/FLIR	Comparaison OPTRIS/FLIR
$\Delta T_L / ^\circ\text{C}$	0.86	0.67	0.53
$\sigma_L / ^\circ\text{C}$	0.70	0.64	0.41
$\Delta T_{max} / ^\circ\text{C}$	2.33	2.04	1.61
$\Delta T_{min} / ^\circ\text{C}$	0.29	0.24	0.04
n_{tot}	9	9	21

L'écart de température moyen entre le liquidus obtenu par mesures DSC et celui obtenu par IRT en utilisant la caméra OPTRIS et la caméra FLIR est respectivement 0.86 °C et 0.67 °C. Ici encore, si le photo-détecteur de chez FLIR semble être sensiblement plus performant, les deux caméras parviennent à décrire un liquidus relativement proche de celui qui peut être obtenu par DSC. En ce qui concerne, la fiabilité de la détection, les valeurs de déviation

standards sont du même ordre de grandeur et restent relativement faibles. Une analyse comparative faite entre les résultats obtenus par les deux caméras montre que le liquidus obtenu l'OPTRIS est proche de celui décrit avec la FLIR avec un écart moyen de seulement 0.53 °C. Cet écart est par ailleurs particulièrement stable entre les deux caméras avec une très faible déviation standard mesurée. Cela suggère que les liquidus obtenus par le biais des deux caméras suivent une évolution identique et qu'un simple offset ou écart constant les différencie.

4.3.3. 1-Hexadecanol + Acide myristique

Le diagramme de phases du système HD+MA est établi par le biais de la méthode IRT en utilisant les caméras FLIR et OPTRIS. Les résultats obtenus par IRT sont confrontés à des mesures DSC et extraites de la littérature [56]. Les diagrammes obtenus par ces différentes méthodes sont affichés en Figure 42.

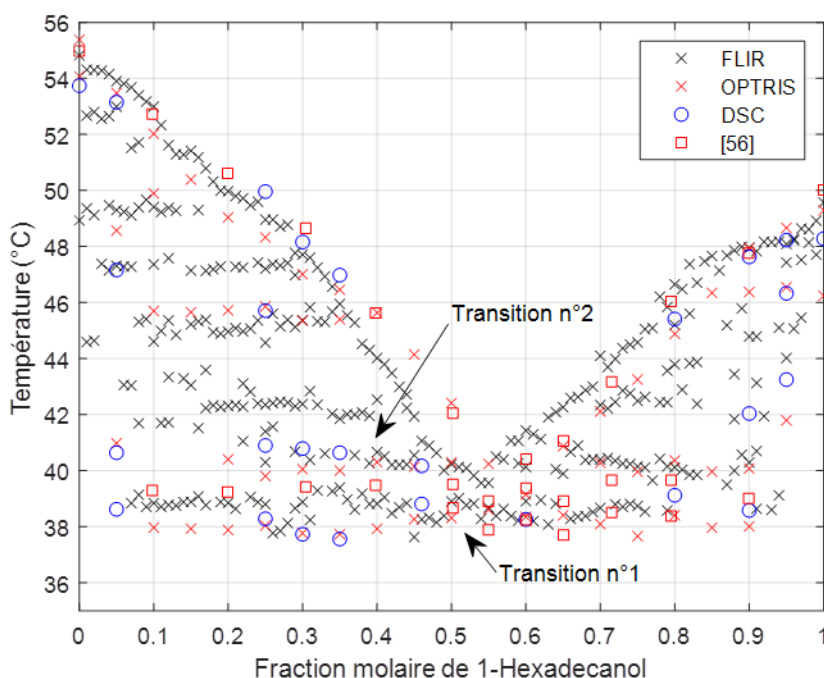


Figure 42 Diagramme de phases du système binaire HD+MA obtenu par la méthode IRT avec deux caméras infrarouges différentes, par mesures DSC et extraites de la littérature

Comme pour le système précédent, le diagramme de phases obtenu par IRT avec les deux caméras est consistant avec les mesures standards de calorimétrie. Toutes les transitions identifiées dans la littérature et par DSC ont également été détectées par le biais de la méthode IRT et pour les deux caméras. Similairement au système PA+SA, des transitions supplémentaires sont détectées par la méthode IRT mais ne sont pas corroborées par les analyses DSC ou ne le sont pas suffisamment pour conclure quant à leur existence. Ces transitions ne sont par conséquent pas prises en compte dans l'analyse quantitative et devront faire l'objet d'études plus poussées avec des méthodes complémentaires.

La précision et la fiabilité de détection des différentes transitions identifiées sont respectivement données dans les Tableaux 10 et 11 pour les transitions horizontales et le liquidus.

Tableau 10 Comparaison de la détection des transitions horizontales entre la méthode IRT et les mesures DSC pour le système binaire HD+MA

	Transition n°1	Transition n°2
$\bar{T}_{i,DSC} / ^\circ\text{C}$	38.37	40.74
$\sigma_{i,DSC} / ^\circ\text{C}$	0.53	0.13
n_{tot}	8	4
$\bar{T}_{i,OPTRIS} / ^\circ\text{C}$	38.31	40.30
$\sigma_{i,OPTRIS} / ^\circ\text{C}$	0.33	0.11
n_{tot}	15	6
$\bar{T}_{i,FLIR} / ^\circ\text{C}$	38.67	40.67
$\sigma_{i,FLIR} / ^\circ\text{C}$	0.35	0.48
n_{tot}	62	14

L'écart de température moyen pour la détection des transitions horizontales entre les mesures DSC et les résultats obtenus par la méthode IRT avec la caméra FLIR est estimé à 0.19 °C. Cet écart avec la caméra OPTRIS atteint quant à lui 0.25 °C. Comme pour le système précédent, la précision de la détection est extrêmement satisfaisante quelle que soit la caméra utilisée. De plus, en ce qui concerne la fiabilité de ces détections, les déviations standards mesurées sont ici aussi, une fois de plus de l'ordre de celles obtenues avec les mesures DSC.

Tableau 11 Comparaison de la détection du liquidus entre la méthode IRT et les mesures DSC pour le système binaire HD+MA

	Comparaison DSC/OPTRIS	Comparaison DSC/FLIR	Comparaison OPTRIS/FLIR
$\Delta T_L / ^\circ\text{C}$	0.85	1.03	0.82
$\sigma_L / ^\circ\text{C}$	0.60	0.80	0.61
$\Delta T_{max} / ^\circ\text{C}$	1.85	3.17	2.03
$\Delta T_{min} / ^\circ\text{C}$	0.17	0.14	0.06
n_{tot}	11	11	21

Concernant le liquidus obtenu par la méthode IRT, la caméra d'entrée de gamme OPTRIS donne cette fois-ci une meilleure approximation avec un écart de température moyen de 0.85 °C contre 1.03 °C avec la FLIR. Toutes deux sont toutefois parvenues à estimer un liquidus très satisfaisant, en considérant les faibles déviations standards calculées et le fait que la comparaison est limitée par le nombre de mesures réalisables en DSC. En effet, les

données obtenues avec la FLIR se composent de 101 compositions et peuvent donner une approche relativement précise tout en permettant des écarts localement. Si l'on observe la Figure 31, on peut se rendre compte que dans la plage de températures 37-42 °C, une zone dense en transition se présente pour l'échantillon de composition 60mol%HD+40mol%MA. Les observations faites par Maximo et al. [56] corroborent les observations faites par IRT mais les mesures DSC réalisées ne parviennent pas à distinguer précisément les différentes transitions dans cette succession rapprochée. De plus, l'interprétation des courbes DSC pour les systèmes présentant des acides gras dans des plages de températures restreintes est reconnue pour leur complexité [105]. Les diagrammes de phases de systèmes binaires d'acides gras ont par ailleurs été réévalués à de nombreuses reprises comme dans [57,61] où la température du liquidus pour une composition équimolaire de MA et SA varie de 2.5 °C entre les deux études des mêmes auteurs. Par conséquent, mesurer localement des déviations maximales de température élevées en comparaison avec le reste du diagramme n'est pas étonnant et ne devrait pas être problématique tant que l'écart moyen et la déviation standard restent faibles. Cet aspect suggère également que ces fortes déviations locales ne sont pas dues à l'utilisation de la méthode IRT, surtout si l'on considère les faibles et consistantes déviations mesurées entre les résultats des deux caméras.

4.3.4. 1-Hexadecanol + 1-Octadecanol

Le diagramme de phases du système HD+OD est décrit dans [93]. Les résultats qui y sont présentés, sont utilisés en compléments de mesures DSC afin d'évaluer la qualité des diagrammes de phases établis en Figure 43 en utilisant la méthode IRT pour deux caméras infrarouges différentes.

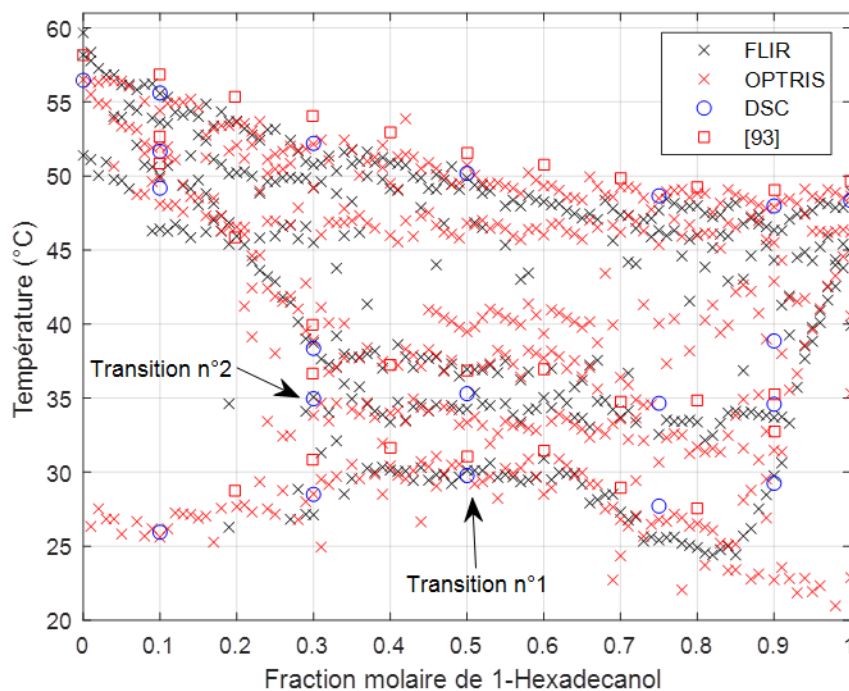


Figure 43 Diagramme de phases du système binaire HD+OD obtenu par la méthode IRT avec deux caméras infrarouges différentes, par mesures DSC et extraites de la littérature

Le diagramme de phases du système HD+OD obtenu par la méthode IRT est conforme aux résultats issus de la littérature et aux mesures DSC quelle que soit la caméra utilisée. On remarque ici également, des transitions supplémentaires détectées par l'IRT qui ne peuvent être confirmées par DSC ou dans la littérature. L'utilisation d'autres techniques telles que la DRX devront être utilisées pour certifier leur présence et identifier leur nature.

La précision et la fiabilité de détection des différentes transitions identifiées sont respectivement données dans les Tableaux 12 et 13 pour les transitions horizontales et le liquidus.

Tableau 12 Comparaison de la détection des transitions horizontales entre la méthode IRT et les mesures DSC pour le système binaire HD+OD

	Transition n°2
$\bar{T}_{i,DSC} / ^\circ\text{C}$	34.88
$\sigma_{i,DSC} / ^\circ\text{C}$	0.33
n_{iot}	4
$\bar{T}_{i,OPTRIS} / ^\circ\text{C}$	33.11
$\sigma_{i,OPTRIS} / ^\circ\text{C}$	0.99
n_{iot}	59
$\bar{T}_{i,FLIR} / ^\circ\text{C}$	34.15
$\sigma_{i,FLIR} / ^\circ\text{C}$	0.73
n_{iot}	59

La transition la plus basse dans [93] apparaissant en Figure 43 (Transition n°1) a été détectée de manière très régulière que ce soit par la méthode IRT ou les mesures DSC. Cependant, il est difficile de dire si cette transition consiste en une seule et même transition ou de la combinaison de plusieurs, sans plus d'analyses. Par conséquent, il a été choisi de ne pas la considérer dans l'analyse quantitative. Une seule transition horizontale est donc considérée pour ce système. Il est à mentionner que cette transition se situe dans une zone particulièrement riche en transitions. Les données IRT suggèrent que deux transitions se produisent successivement dans une gamme de températures très restreinte et que les mesures DSC réalisées confirment uniquement la présence de la plus basse alors que la littérature, elle, fait principalement état de la seconde. La comparaison est donc faite uniquement sur la transition supportée par les résultats DSC. L'écart moyen mesuré entre les résultats IRT obtenus avec l'OPTRIS en comparaison avec les mesures DSC s'élève à 1.77 °C alors qu'avec la FLIR la déviation moyenne est de 0.72 °C. La caméra FLIR haut de gamme parvient ici à estimer un liquidus plus précis. La mesure de la déviation est cependant faite en se basant sur 4 points expérimentaux seulement alors que cette comparaison se fait sur 59 points si l'on compare les deux caméras. Cela suggère que la transition détectée avec la méthode IRT est plus susceptible de représenter un profil de transition correct mais que la fiabilité du relevé est potentiellement erronée si l'on considère la forte densité en transitions dans cette zone. La déviation standard élevée calculée pour la détection de cette transition supporte cette hypothèse.

Tableau 13 Comparaison de la détection du liquidus entre la méthode IRT et les mesures DSC pour le système binaire HD+OD

	Comparaison DSC/OPTRIS	Comparaison DSC/FLIR	Comparaison OPTRIS/FLIR
$\Delta T_L / ^\circ\text{C}$	0.36	1.20	0.98
$\sigma_L / ^\circ\text{C}$	0.40	1.10	0.61
$\Delta T_{max} / ^\circ\text{C}$	1.19	3.33	2.70
$\Delta T_{min} / ^\circ\text{C}$	0.05	0.04	0.05
n_{tot}	7	7	96

Contrairement à la détection des transitions horizontales, le microbolomètre OPTRIS semble parvenir à l'obtention d'un liquidus très précis avec un écart moyen de seulement 0.36°C par rapport à la DSC contre 1.2 °C pour la caméra FLIR. Bien que qu'un écart moyen de 1.2 °C reste acceptable pour une première estimation, il doit être mentionné qu'ici encore la comparaison avec la DSC est faite en se basant sur 7 points expérimentaux. En considérant ce faible nombre de points comparatifs, il est probable qu'une déviation locale importante ait un impact conséquent sur l'écart moyen. Un écart maximal de 3.33 °C a en effet été mesuré avec la FLIR alors que celui-ci ne s'élève qu'à 1.19 °C avec l'OPTRIS. Cet aspect, combiné au fait qu'une déviation standard élevée est mesurée, suggère que des résultats considérablement meilleurs auraient pu être obtenus si plus de compositions ou des compositions différentes avaient été étudiées en DSC. La comparaison des résultats entre les deux caméras supporte cette hypothèse. Bien que l'écart moyen entre les deux soit évalué à 0.98 °C, la déviation standard est relativement faible. Ceci suggère aussi que le même liquidus est dépeint dans les deux cas et qu'un simple offset ou écart constant existe entre les résultats obtenus par le biais des deux caméras. On remarque par ailleurs, que pour une comparaison basée sur 96 points expérimentaux, la déviation maximale mesurée est de 2.7 °C ce qui est inférieur à ce qui a été trouvé lors de la comparaison avec les mesures DSC et qui montre que les liquidus estimés par IRT sont relativement constants entre les deux caméras.

4.3.5. Acide myristique + Acide stéarique

Les caméras infrarouges FLIR et OPTRIS sont utilisés pour établir les diagrammes de phases du système binaire MA+SA par la méthode IRT. La Figure 44 présente une comparaison de ces diagrammes de phases avec des données extraites de la littérature [61] et obtenues par DSC. Il est à noter que la pureté de l'Acide myristique dans la littérature est comparable à celle utilisée dans ce travail mais celle de l'Acide stéarique est ici supérieure. Les résultats DSC et ceux de la littérature exploitant la même méthode peuvent par conséquent ne pas parfaitement coïncider.

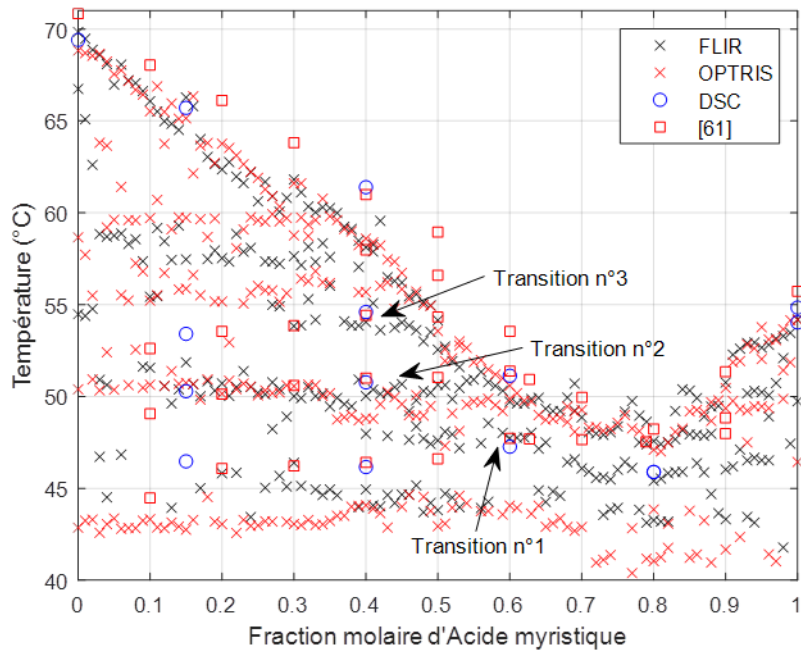


Figure 44 Diagramme de phases du système binaire MA+SA obtenu par la méthode IRT avec deux caméras infrarouges différentes, par mesures DSC et extraites de la littérature

Une fois de plus et pour les deux caméras, le diagramme de phases obtenu est en accord avec les résultats de la littérature et les mesures DSC. Dans la plage de températures 52-60 °C, plusieurs transitions successives semblent se produire. Une d'entre elles (Transition n°3) est reportée dans la littérature et validée par les mesures DSC mais la méthode IRT ne parvient pas à la détecter de manière suffisamment consistante. Il est ainsi choisi de ne pas considérer cette dernière. Bien que les transitions horizontales détectées par IRT entre 55 et 60°C n'aient pas pu être vérifiées par DSC, leur détection est relativement régulière. Ce phénomène, qui est particulièrement présent pour ce système, se retrouve également localement pour les systèmes précédents. Cet aspect sera discuté en Sous-Section 5.1 car pouvant présenter un intérêt majeur.

La précision et la fiabilité de détection des différentes transitions identifiées sont respectivement données dans les Tableaux 14 et 15 pour les transitions horizontales et le liquidus.

Tableau 14 Comparaison de la détection des transitions horizontales entre la méthode IRT et les mesures DSC pour le système binaire MA+SA

	Transition n°1	Transition n°2
$\bar{T}_{i,DSC} / ^\circ\text{C}$	46.45	50.53
$\sigma_{i,DSC} / ^\circ\text{C}$	0.60	0.34
n_i	4	2
$\bar{T}_{i,OPTRIS} / ^\circ\text{C}$	46.38	49.89
$\sigma_{i,OPTRIS} / ^\circ\text{C}$	0.51	0.66
n_i	76	57
$\bar{T}_{i,FLIR} / ^\circ\text{C}$	46.39	50.23
$\sigma_{i,FLIR} / ^\circ\text{C}$	0.67	0.41
n_i	56	47

L'écart de température moyen pour la détection des transitions horizontales en utilisant la caméra FLIR est de 0.18 °C en comparaison avec les mesures DSC. La valeur obtenue avec le microbolomètre OPTRIS est quant à elle de 0.35 °C. La méthode IRT avec les deux caméras présentent des déviations relativement faibles dans les deux cas bien que la caméra haute performance de FLIR semble sensiblement meilleure dans ce cas. Ici aussi, la fiabilité de cette détection est également très satisfaisante avec des déviations standards de l'ordre de la DSC quelle que soit la caméra et ce pour un nombre d'échantillons bien plus important.

Tableau 15 Comparaison de la détection du liquidus entre la méthode IRT et les mesures DSC pour le système binaire MA+SA

	Comparaison DSC/OPTRIS	Comparaison DSC/FLIR	Comparaison OPTRIS/FLIR
$\Delta T_L / ^\circ\text{C}$	1.06	1.19	0.58
$\sigma_L / ^\circ\text{C}$	0.89	1.12	0.49
$\Delta T_{max} / ^\circ\text{C}$	2.80	3.28	2.40
$\Delta T_{min} / ^\circ\text{C}$	0.54	0.27	0.00
n_{tot}	6	6	101

En ce qui concerne la précision et la fiabilité de la détection du liquidus en utilisant la méthode IRT avec les deux caméras, on remarque que les résultats obtenus sont très proches. Les écarts de températures moyens et les déviations standards sont tous deux autour de 1 °C entre les résultats DSC et l'IRT avec les deux caméras. La déviation de température maximum atteint quant à elle une valeur d'environ 3 °C pour une comparaison basée sur 6 compositions seulement. Il est également intéressant de mentionner que ce système est celui mentionné en Sous-Section 4.3.3, dont le liquidus a été réévalué à plusieurs reprises [57,61,105]. Ces écarts de température maximums ne devraient par

conséquent pas être si importants si l'on considère les écarts et déviations relativement faibles obtenus pour une comparaison basée sur un faible nombre d'échantillons. Cela mène aux mêmes conclusions évoquées pour le système précédent, stipulant que bien que les résultats soient déjà très satisfaisants, des écarts plus faibles auraient pu être obtenus en se basant sur un plus grand nombre d'échantillons ou des compositions différentes. La comparaison des résultats obtenus entre les deux caméras soutient encore une fois cet aspect. En effet, l'écart de température moyen et la déviation standard sont tous deux faibles et la déviation maximum mesurée pour 101 échantillons est de seulement 2.4 °C.

4.3.6. Discussion

Les résultats précédents montrent que le microbolomètre OPTRIS permet l'obtention de diagrammes de phases approchés, de la même qualité voire meilleurs que ceux obtenus avec le photo-détecteur haut de gamme FLIR lors de son utilisation dans le cadre de la méthode IRT. Il a été montré que la précision de la détection des transitions était approximativement de 1 °C et les déviations standards étaient de l'ordre de grandeur de celles obtenues en DSC. Pour tous les systèmes étudiés, les deux caméras ont permis l'obtention de diagrammes complets cohérents vis-à-vis de la littérature et des mesures DSC. Cependant, il a pu être constaté que pour tous les systèmes, de petites et régulières déviations existaient entre les résultats obtenus avec les deux caméras. Ces déviations suggèrent que le même diagramme est obtenu avec les deux caméras mais qu'un simple offset sépare les deux. De plus, bien que les écarts avec les mesures DSC restent relativement faibles, les écarts ne sont pas aussi réguliers. Si l'on s'en réfère aux déviations standards légèrement plus élevées obtenues, il est probable que cette inconsistance soit due à des erreurs locales et dépendantes soit de la composition étudiée soit du faible nombre d'échantillons mesurés en DSC dû aux contraintes de temps importantes liées à cette méthode. En effet, on peut noter que pour des échantillons présentant de nombreuses transitions successives dans une plage de températures réduite, un écart de température supérieur est fréquemment mesuré. Cet aspect peut être illustré par la Figure 45 dans laquelle la comparaison est faite entre les fonctions propres obtenues après traitement des données par la méthode IRT et une courbe DSC pour un échantillon pur de SA.

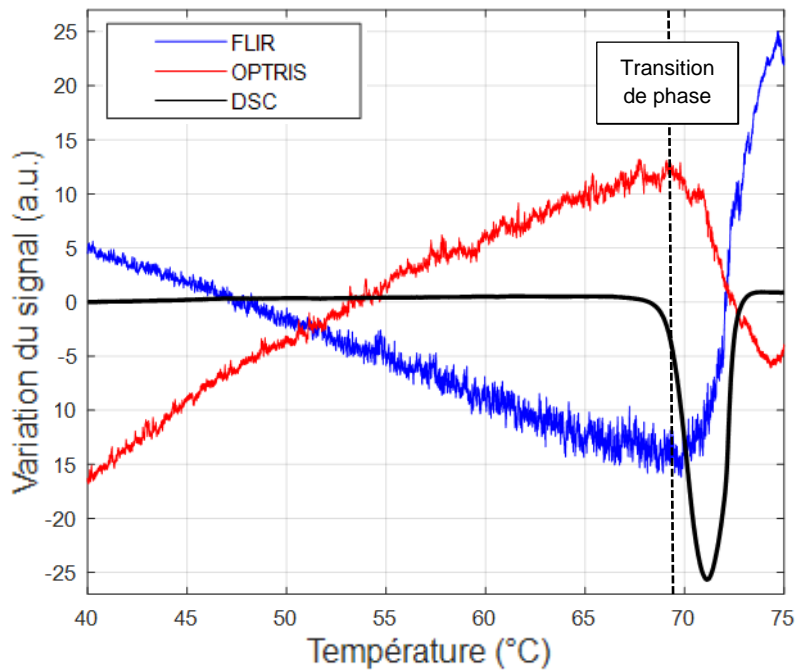


Figure 45 Comparaison entre les deuxièmes fonctions propres obtenues par IRT avec les deux caméras (FLIR en bleu et OPTRIS en rouge) et une courbe DSC pour un échantillon de SA

L'interprétation des courbes DSC suit une réglementation rigoureuse [36] stipulant quelle température considérer pour représenter le début d'une transition. Dans cet exemple et pour les matériaux purs en général, la température onset (température de début du pic de transition sur la courbe DSC) est souvent considérée et comme on peut l'observer, la variation franche dans les fonctions propres se retrouve à une température correspondant à cet onset. Cependant, lorsque plusieurs transitions se produisent de manière successive et rapprochée, cette température ne peut pas toujours être interpolée de façon fiable et l'on considère ainsi la température de pic comme température de transition. La méthode IRT fonctionne selon un principe considérablement différent qui permet après traitement d'interpréter un signal représentatif de l'évolution des signaux d'une multitude de pixels. En ce sens, il est possible que la méthode IRT puisse détecter le début de la transition de manière plus réaliste dans le cas de succession de transitions comme c'est le cas ici. Bien que cette hypothèse requière l'utilisation d'autres méthodes pour être vérifiée, cela pourrait constituer un atout considérable de la méthode vis-à-vis de la DSC étant donné que la température est une meilleure représentation du début de la transition. Si confirmé, cela pourrait notamment expliquer les importantes déviations enregistrées localement.

Le choix de ces systèmes d'étude n'est par ailleurs pas un hasard. Leur complexité était une caractéristique recherchée afin de confronter la méthode à des systèmes binaires présentant des diagrammes de phases particuliers. Il a notamment été vu que les diagrammes de phases d'acides gras ont été réévalués à de nombreuses occasions à cause de leur complexité [57,60,61,85,105]. Si l'on considère cette complexité, les diagrammes de phases présentés ici peuvent avoir apporté des informations cruciales quant aux transitions se produisant dans ce genre de systèmes. En effet, les Figures 40 à 44 montrent plusieurs transitions qui pourraient être associées à du polymorphisme comme mis évidence dans [106,107]. Ces transitions sont généralement compliquées à identifier et requièrent

l'utilisation de différentes techniques onéreuses et contraignantes en temps (DRX, MEB, FTIR...) pour confirmer leur présence. Dans ce cadre, la méthode IRT pourrait présenter un avantage supplémentaire si l'existence de ces transitions était avérée.

De plus, lors de la prédiction de l'impact des différents paramètres des caméras sur les résultats fournis par la méthode IRT, il a été suggéré que parmi toutes les caractéristiques listées dans le Tableau 7, le microbolomètre OPTRIS avait l'avantage de présenter une plage de longueurs d'ondes particulièrement adaptée pour des applications dont les températures d'intérêt sont inférieures à 150 °C [66,104]. D'un autre côté, la caméra refroidie FLIR est caractérisée par une meilleure détectivité [66]. Cette détectivité supérieure peut expliquer la détection sensiblement améliorée des transitions horizontales, sachant que ces dernières sont souvent caractérisées par des énergies de transitions plus faibles par rapport au liquidus. Les performances du microbolomètre OPTRIS ne sont pourtant pas si différentes du photo-détecteur et sont même meilleures dans certains cas pour la détection du liquidus. En outre, si l'on pouvait considérer un photo-détecteur avec une plage de longueurs d'ondes plus élevées, il est à savoir que la différence de détectivité avec les bolomètres n'est pas suffisamment importante pour justifier la hausse de prix par rapport au gain de performance comme attesté dans [66].

4.4. Vitesse de chauffe et fréquence d'acquisition

4.4.1. Vitesse de chauffe

La vitesse de chauffe est un paramètre important dans le cadre de l'utilisation de la méthode IRT. Le protocole décrit en Sous-Section 2.2 utilise une vitesse de chauffe lente de 1 °C/min de manière à ce que l'écart de température entre la plaque et les gouttes et entre les gouttes elles-mêmes soit minimal. Le thermocouple servant au suivi et contrôle de température de l'expérience se situe sur la plaque. Il est donc essentiel que celui-ci soit représentatif de la température de chaque goutte.

Dans le cadre de cette étude, on s'attache à comparer les diagrammes de phases estimés par la méthode IRT pour trois vitesses de chauffe différentes : une à la vitesse de référence de 1 °C/min, une légèrement inférieure à 0.5 °C/min et une supérieure à 5 °C/min. Il s'agit ici de voir si une montée en température plus lente permet l'obtention des diagrammes plus fiables et si une vitesse plus élevée permettrait l'obtention d'un diagramme estimé relativement proche de la réalité. Comme dans le cadre des études précédentes les résultats obtenus par IRT sont comparés à des mesures réalisées par DSC selon le même protocole. De plus, préalablement à chaque expérience IRT, un test est effectué visant à cartographier la répartition de la température dans la plaque support au cours de la chauffe par rapport à la température du thermocouple de référence utilisé dans la méthode IRT. Dans ce but, plusieurs rangées de thermocouple sont disposées aux endroits de dépose des gouttes. Cette expérience permettra soit de s'assurer que la répartition de température est homogène dans la plaque soit d'évaluer à chaque instant l'écart de température entre le thermocouple de référence et chaque goutte.

4.4.1.1. Matériaux et méthodes

Les diagrammes de phases établis sont évalués en termes de précision et fiabilité pour la détection de la transition eutectique et du liquidus. Comme pour l'étude précédente, deux cas de comparaison sont distingués en fonction de la transition. Pour évaluer la précision de la détection, les écarts de températures moyens sont calculés selon les Equations 33 et 34 pour le liquidus et la transition eutectique respectivement. Pour évaluer la fiabilité les déviations standards sont calculées selon les Équations 35 et 36 pour le liquidus et la transitions eutectique respectivement. Cette comparaison est réalisée par rapport à des mesures DSC effectuées selon le protocole décrit en Sous-Section 2.4.

Trois systèmes binaires sont considérés dans cette étude : 1-Hexadecanol + Acide palmitique, 1-Octadecanol + Acide stéarique et 1-Octadecanol + Acide palmitique. Les informations concernant les espèces pures sont données dans le Tableau 3.

4.4.1.2. Cartographie en température de la plaque en fonction de la vitesse de chauffe

Les Figures 46 et 47 montrent respectivement les écarts de température moyens et maximums dans la plaque en fonction de la vitesse de chauffe et un exemple de cartographie de température à différents instants pour une rampe de 5°C/min.

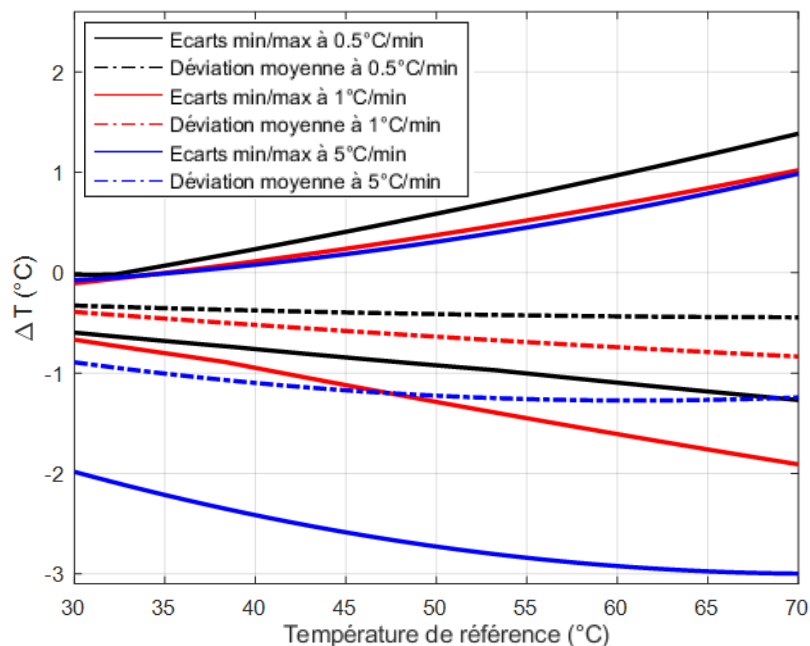


Figure 46 Ecarts de température moyens et maximums dans la zone de dépose en fonction de la vitesse de chauffe

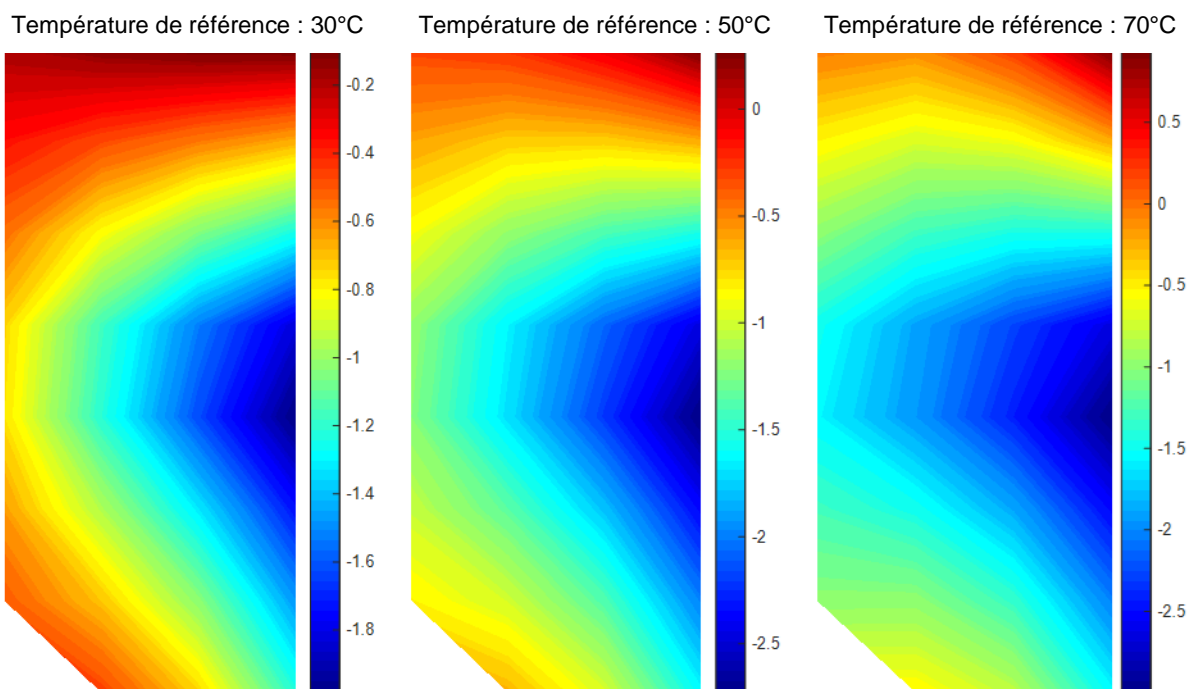


Figure 47 Cartographie de l'écart de température dans la zone de dépose des gouttes par rapport au thermocouple de référence à trois instants (la barre de couleur représente la déviation de température en °C par rapport à la référence)

La Figure 46 nous montre que, bien que les écarts de température moyens et maximums par rapport à la référence sont relativement similaires pour des vitesses de 0.5 °C/min et 1 °C/min, la répartition n'apparaît pas homogène et ces écarts semblent s'accroître au fur et à mesure que la température augmente. On remarque également que même à basses températures, les différences de température dans la plaque pour une vitesse de 5 °C/min sont déjà relativement élevées. On observe sur la Figure 47 que, la répartition en températures est bel et bien hétérogène mais que le profil de répartition reste le même.

Pour chaque vitesse de chauffe et pour chaque goutte, il existe une courbe, fonction de la température, définissant la déviation en température entre l'emplacement de la goutte et l'emplacement servant de référence pour la température. Ces courbes dans la Figure 46 se trouvent entre les limites minimum et maximum pour chaque vitesse de chauffe et pour chaque goutte. On utilise par la suite ces courbes afin de corriger les valeurs des températures de transitions établies par la méthode IRT.

4.4.1.3. 1-Hexadecanol + Acide palmitique

La Figure 48 présente les diagrammes de phases obtenus pour le système HD+PA pour les trois vitesses de chauffe. Les résultats obtenus par la méthode IRT y sont affichés avec et sans la correction apportée suite à la cartographie de la répartition de la température dans la plaque. Ils y sont également confrontés à des mesures faites par DSC.

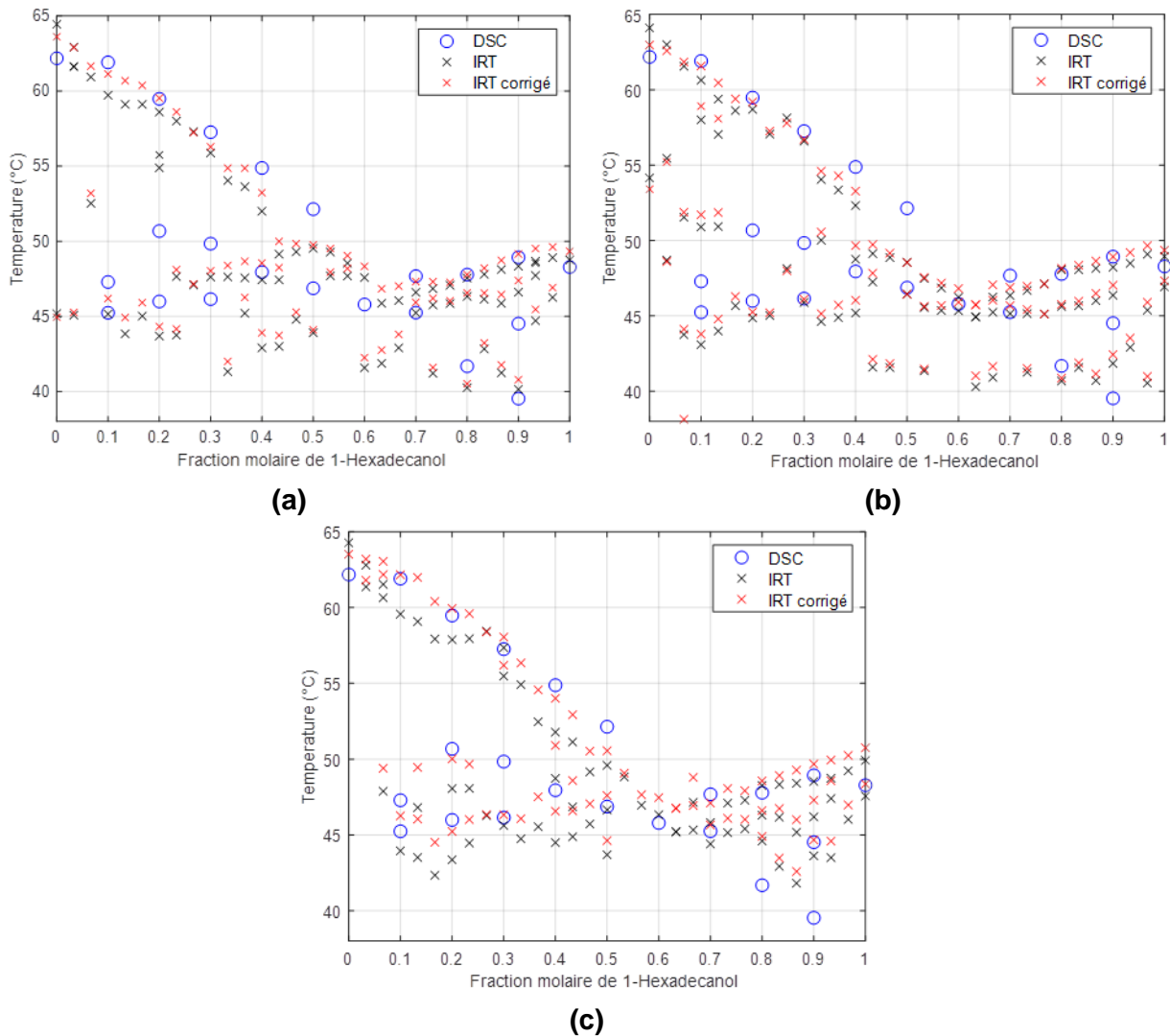


Figure 48 Comparaison des diagrammes de phases du système HD+PA obtenus par DSC et par la méthode IRT pour une vitesse de chauffe de : (a) 0.5 °C/min ; (b) 1 °C/min et (c) 5 °C/min

Tout d'abord, d'un point de vue qualitatif, on remarque que le diagramme de phase approché par la méthode IRT quelle que soit la vitesse de chauffe est relativement proche des mesures faites par DSC. On peut voir que les transitions sous le liquidus pour des compositions inférieures à 50mol%HD sont difficilement identifiables même avec les mesures DSC. Il n'est ainsi pas étonnant de voir des résultats IRT relativement dispersés. Le liquidus en revanche paraît être correctement estimé et la transition eutectique est retrouvée aux alentours de celle décelable par DSC. De manière purement observationnelle, on peut distinguer que le diagramme corrigé suite à la cartographie en température semble avoir été rapproché des résultats DSC en ce qui concerne le liquidus. Le même constat ne peut en revanche pas être fait avec certitude pour la transition eutectique. Cet aspect est particulièrement visible en Figure 48c présentant le diagramme obtenu pour une rampe de chauffe de 5°C/min. Le premier liquidus y apparaît relativement irrégulier alors que la correction dépeint un liquidus plus continu et proche des mesures DSC.

Le Tableau 16 illustre quantitativement ces propos en présentant les écarts moyens et déviations standard pour la détection de la transition eutectique et du liquidus par rapport aux mesures DSC.

Tableau 16 *Écarts de températures moyens et déviations standards pour la détection de la transition eutectique et du liquidus pour le système HD+PA à différentes vitesses de chauffe*

	Transition eutectique				Liquidus			
	ΔT_E (°C)		σ_E (°C)		ΔT_L (°C)		σ_L (°C)	
	Brut	Corrigé	Brut	Corrigé	Brut	Corrigé	Brut	Corrigé
0.5°C/min	0.52	-0.06	1.09	1.06	1.49	1.04	0.91	0.88
1°C/min	0.29	-0.18	0.81	0.78	1.29	0.95	1.02	0.99
5°C/min	1.06	-0.32	0.95	1.00	1.52	1.05	1.00	0.65

Comme évoqué précédemment, on voit que la correction a considérablement amélioré l'établissement du liquidus et ce quelle que soit la vitesse de chauffe. Si la continuité du liquidus n'est pas améliorée outre mesure pour les vitesses les plus faibles, le liquidus obtenu après correction voit sa fiabilité grandement améliorée. Cette observation est plus discutable pour la transition eutectique. Si l'écart moyen apparaît meilleur après correction, la détection de cette transition est plus compliquée compte tenu de la plage de températures restreinte et du nombre de transitions successives qui semblent se produire. De plus, la fiabilité de la détection n'est pas améliorée et est même légèrement détériorée dans certains cas. On peut néanmoins mentionner que ce soit avec ou sans correction, les écarts mesurés sont corrects pour un diagramme estimé en une seule expérience. Il est cela-dit suggéré que la connaissance exacte de la répartition de température dans la plaque a une influence non négligeable sur les résultats obtenus et que celle-ci peut considérablement participer à l'amélioration des résultats. Elle indique même que des vitesses de chauffe de 5°C/min seraient réalisables tout en maintenant l'obtention d'un diagramme approché de qualité.

4.4.1.4. 1-Octadecanol + Acide stéarique

La Figure 49 présente les diagrammes de phases obtenus pour le système OD+SA pour les trois vitesses de chauffe. Les résultats obtenus par la méthode IRT y sont affichés avec et sans la correction apportée suite à la cartographie de la répartition de la température dans la plaque. Ils y sont également confrontés à des mesures faites par DSC.

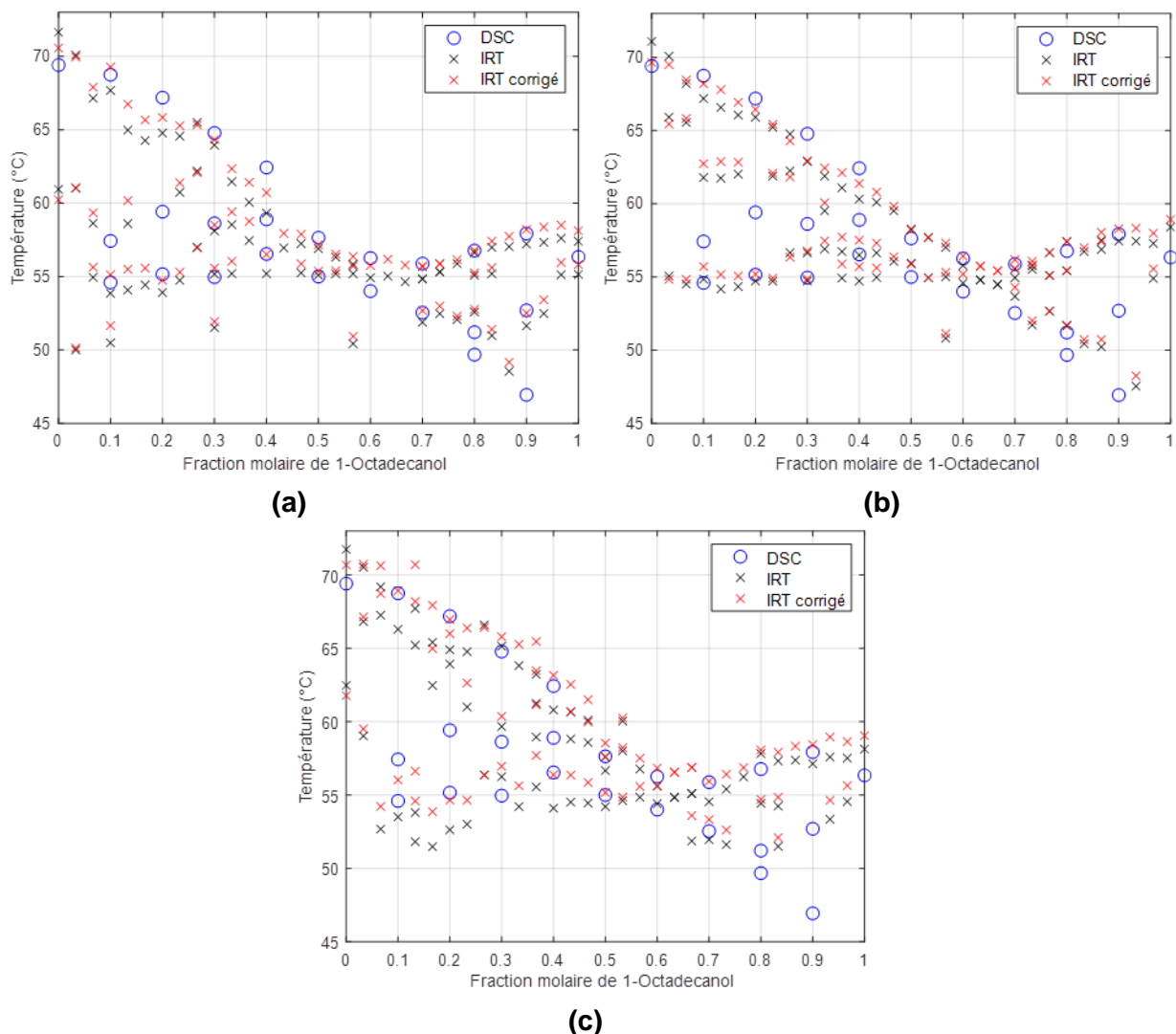


Figure 49 Comparaison des diagrammes de phases du système OD+SA obtenus par DSC et par la méthode IRT pour une vitesse de chauffe de : (a) 0.5 °C/min ; (b) 1 °C/min et (c) 5 °C/min

Comme précédemment, le diagramme de phases obtenu par la méthode IRT pour ce système est consistant avec les mesures DSC. La transition eutectique apparaît mieux définie que dans le cas précédent bien que des difficultés aient également été rencontrées pour détecter les transitions horizontales sous le liquidus. Il semblerait encore une fois que la correction apportée soit parvenue à améliorer le liquidus estimé par IRT. L'effet de cette correction sur la transition eutectique est quant à elle plus nuancée.

Le Tableau 17 illustre quantitativement ces propos en présentant les écarts moyens et déviations standard pour la détection de la transition eutectique et du liquidus par rapport aux mesures DSC.

Tableau 17 Ecart de températures moyens et déviations standards pour la détection de la transition eutectique et du liquidus pour le système OD+SA à différentes vitesses de chauffe

	Transition eutectique				Liquidus			
	ΔT_E (°C)		σ_E (°C)		ΔT_L (°C)		σ_L (°C)	
	Brut	Corrigé	Brut	Corrigé	Brut	Corrigé	Brut	Corrigé
0.5°C/min	0.15	-0.56	0.47	0.38	1.34	0.77	0.88	0.62
1°C/min	0.23	-0.24	0.39	0.36	1.19	0.82	0.70	0.75
5°C/min	0.34	-0.82	0.76	0.88	1.34	0.86	0.83	0.74

Une fois de plus, on observe que la correction de température a considérablement amélioré la précision de l'estimation du liquidus par rapport aux mesures faites en DSC. Le gain de fiabilité bien que présent est en revanche plus faible que pour le système précédent. On remarque même une légère détérioration de celle-ci pour une vitesse de chauffe de 1 °C/min. Pour la détection de la transition eutectique, on remarque que la précision de la détection sans correction est déjà extrêmement précise. Ainsi la correction faite après cartographie n'a fait que détériorer cette précision. La fiabilité de la détection reste cela dit très faible et stable après correction. Si l'effet de la correction est bénéfique pour le liquidus et a l'effet inverse pour la transition eutectique, il est possible que cette différence soit due à une différence d'interprétation des résultats. Ces résultats qu'ils soient bruts ou corrigés, qu'ils concernent le liquidus ou la transition eutectique, restent néanmoins de très bonnes approximations pour ce diagramme de phases. On notera par ailleurs qu'après correction les liquidus corrigés quelle que soit la vitesse de chauffe présentent des déviations du même ordre, suggérant ici aussi qu'une rampe à 5 °C/min pourrait donner des résultats similaires à une rampe 10 fois moins rapide. Ceci ferait de la méthode IRT une méthode encore plus rapide qu'elle ne l'est déjà.

4.4.1.5. 1-Octadecanol + Acide palmitique

La Figure 50 présente les diagrammes de phases obtenus pour le système OD+PA pour les trois vitesses de chauffe. Les résultats obtenus par la méthode IRT y sont affichés avec et sans la correction apportée suite à la cartographie de la répartition de la température dans la plaque. Ils y sont également confrontés à des mesures faites par DSC.

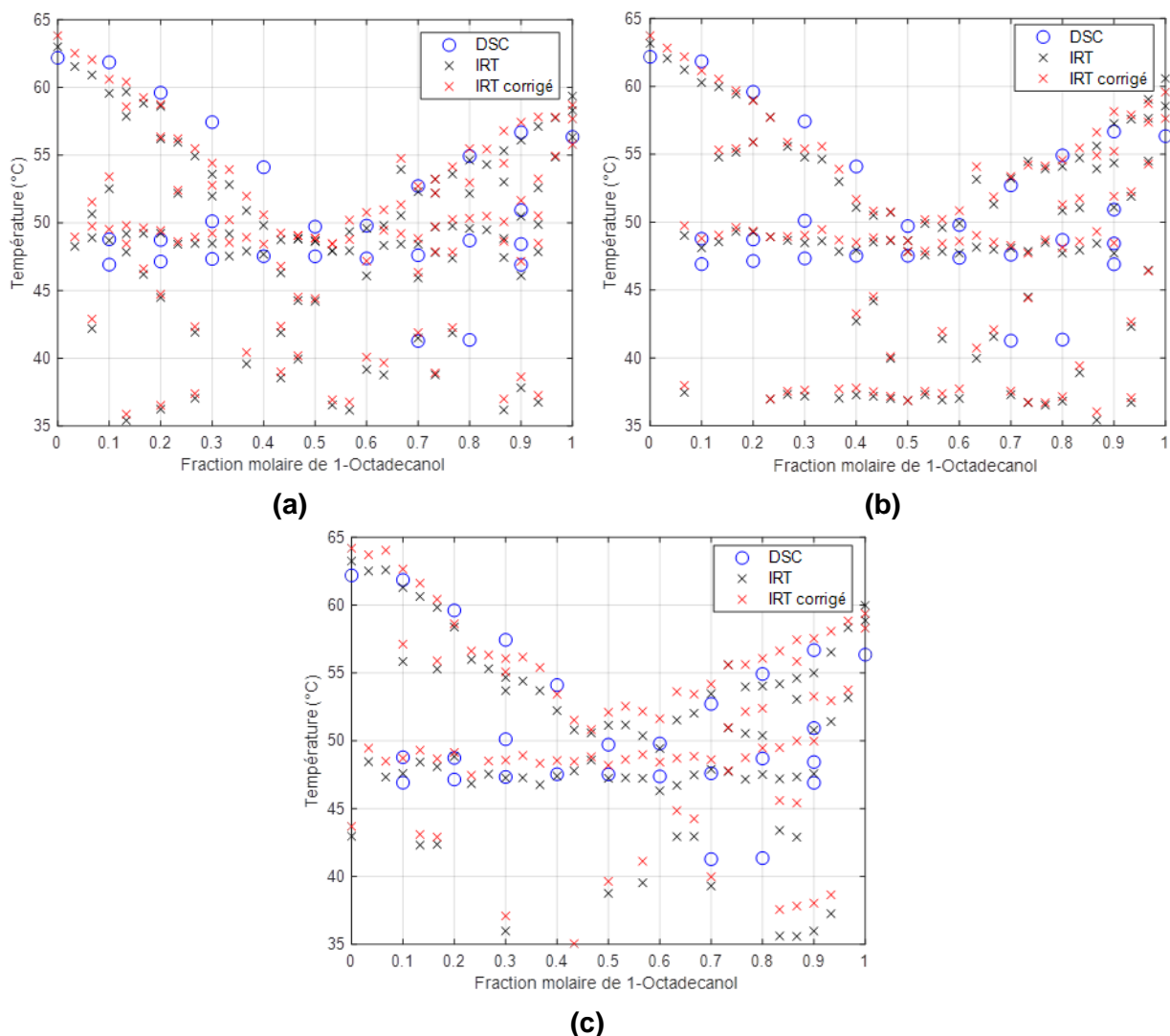


Figure 50 Comparaison des diagrammes de phases du système OD+PA obtenus par DSC et par la méthode IRT pour une vitesse de chauffe de : (a) 0.5 °C/min ; (b) 1 °C/min et (c) 5 °C/min

Pour le système OD+PA, le diagramme de phases approché obtenu par la méthode IRT est globalement en accord avec celui obtenu par mesures DSC. Dans ce cas aussi, le liquidus semble relativement bien retranscrit même si la correction en température ne semble à première vue ne pas avoir apporté une amélioration notable. On remarque que la transition eutectique apparaît être détectée de manière consistante bien que celle-ci soit relativement confuse pour les compositions inférieures à 50mol%OD. Deux transitions apparaissent en effet très proches et la distinction entre les deux n'a pas pu être faite par IRT.

Le Tableau 18 illustre quantitativement ces propos en présentant les écarts moyens et déviations standards pour la détection de la transition eutectique et du liquidus par rapport aux mesures DSC.

Tableau 18 Ecarts de températures moyens et déviations standards pour la détection de la transition eutectique et du liquidus pour le système OD+PA à différentes vitesses de chauffe

	Transition eutectique				Liquidus			
	ΔT_E (°C)		σ_E (°C)		ΔT_L (°C)		σ_L (°C)	
	Brut	Corrigé	Brut	Corrigé	Brut	Corrigé	Brut	Corrigé
0.5°C/min	-0.71	-1.36	0.84	0.76	1.62	1.43	1.49	1.09
1°C/min	-0.92	-1.36	0.60	0.68	1.47	1.38	1.29	0.88
5°C/min	-0.22	-1.49	0.59	0.58	1.47	1.50	0.99	0.74

On remarque que dans ce cas d'étude, l'amélioration de la précision de la détection du liquidus ne semble pas aussi marquée que dans les cas précédents. La fiabilité de cette détection est en revanche devenue meilleure. Encore une fois, on remarque que la précision de la détection de la transition eutectique est plus proche des résultats DSC bruts qu'après correction. Ceci suggère encore une fois qu'une différence d'interprétation entre résultats IRT et résultats DSC peut être à l'origine de cette disparité. Cette hypothèse est notamment soutenue par le fait que la fiabilité de cette détection est relativement inchangée suite à la correction.

4.4.2. Fréquence d'acquisition

L'étude de l'influence de la fréquence d'acquisition est effectuée simultanément avec celle prenant en compte la vitesse de chauffe. Le protocole de comparaison et les systèmes considérés sont alors identiques à ceux décrits précédemment.

4.4.2.1. 1-Hexadecanol + Acide palmitique

La Figure 51 présente les diagrammes de phases obtenus pour le système HD+PA pour les trois fréquences d'acquisition différentes. Les résultats obtenus par la méthode IRT y sont affichés avec la correction apportée suite à la cartographie de la répartition de la température dans la plaque. Ils y sont également confrontés à des mesures faites par DSC.

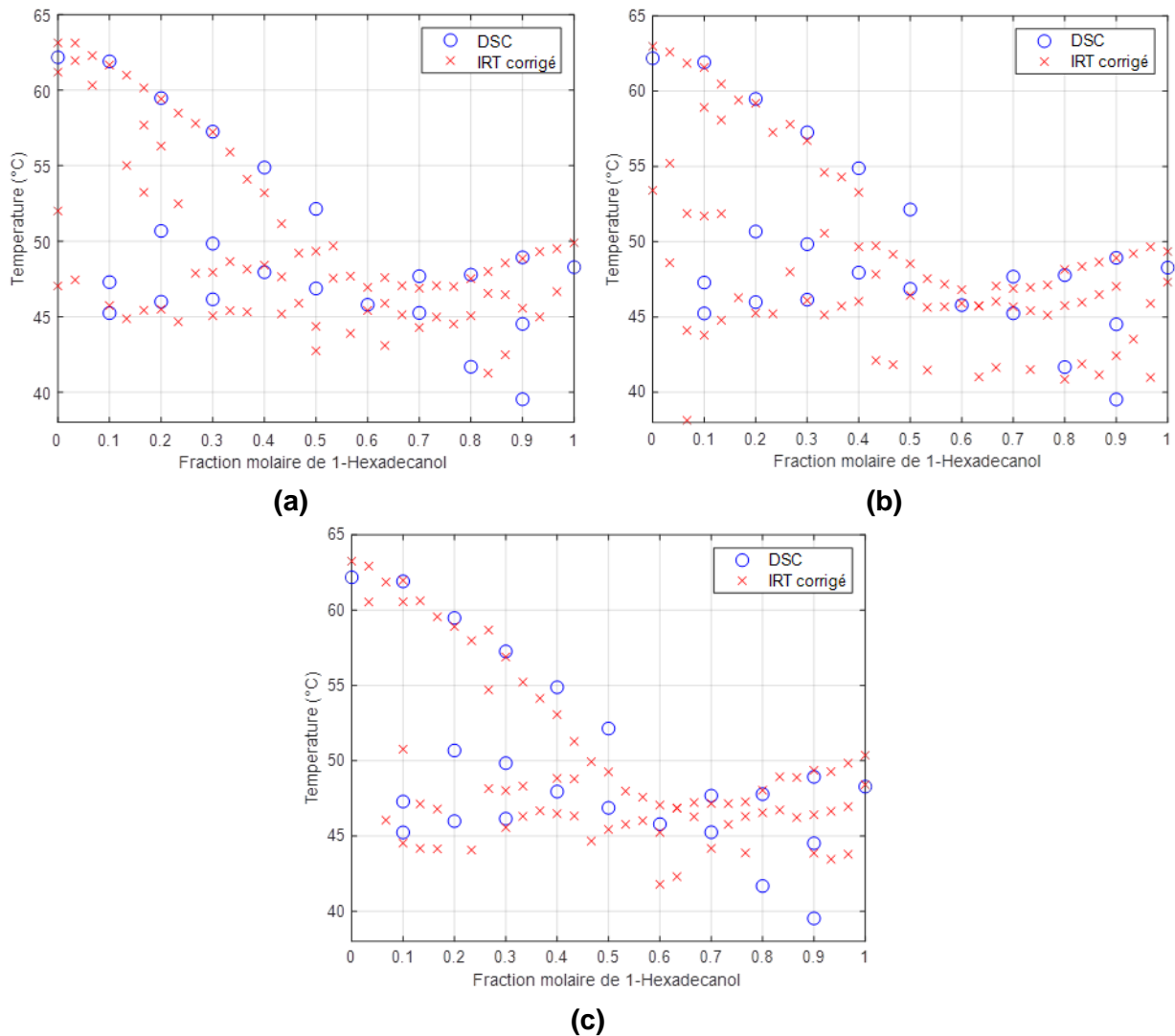


Figure 51 Comparaison des diagrammes de phase du système HD+PA obtenus par DSC et par la méthode IRT pour une cadence de chauffe de 1 °C/min et une fréquence d'acquisition de : (a) 1 Hz ; (b) 10 Hz et (c) 20 Hz

Les diagrammes de phases estimés par la méthode IRT quelle que soit la fréquence d'acquisition choisie semblent être très proches. Les liquidus estimés apparaissent très précis vis-à-vis des mesures DSC dans les 3 cas. En ce qui concerne la transition eutectique, sa détection a été plus compliquée comme dans le cas précédemment, à cause des transitions successives qui semblent se produire dans une plage de températures relativement réduite.

Les écarts moyens et déviations standard pour la détection de la transition eutectique et du liquidus par rapport aux mesures DSC sont donnés dans le Tableau 19.

Tableau 19 Ecarts de températures moyens et déviations standards pour la détection de la transition eutectique et du liquidus pour le système HD+PA à différentes fréquences d'acquisition et une vitesse de chauffe de 1 °C/min

	Transition eutectique		Liquidus	
	ΔT_E (°C)	σ_E (°C)	ΔT_L (°C)	σ_L (°C)
1Hz	0.16	0.64	0.88	0.88
10Hz	-0.18	0.78	0.95	0.99
20Hz	-0.73	0.60	1.03	0.90

Si comme on a pu le voir, les déviations concernant l'estimation de la transition eutectique sont assez hétérogènes, les écarts par rapport aux résultats DSC restent relativement faibles. De plus, la détection de cette transition apparaît fiable et consistante d'une fréquence d'acquisition à une autre si l'on s'en réfère aux faibles déviations standards. Les écarts liés à la détection du liquidus sont quant à eux tous du même ordre de grandeur et la même observation peut être faite quant aux déviations standards. Cet aspect suggère que la fréquence d'acquisition n'a pas d'effet important pour la vitesse de chauffe considérée sur l'établissement du diagramme de phases.

4.4.2.2. 1-Octadecanol + Acide stéarique

La Figure 52 présente les diagrammes de phases obtenus pour le système OD+SA pour les trois fréquences d'acquisition différentes. Les résultats obtenus par la méthode IRT y sont affichés avec la correction apportée suite à la cartographie de la répartition de la température dans la plaque. Ils y sont également confrontés à des mesures faites par DSC.

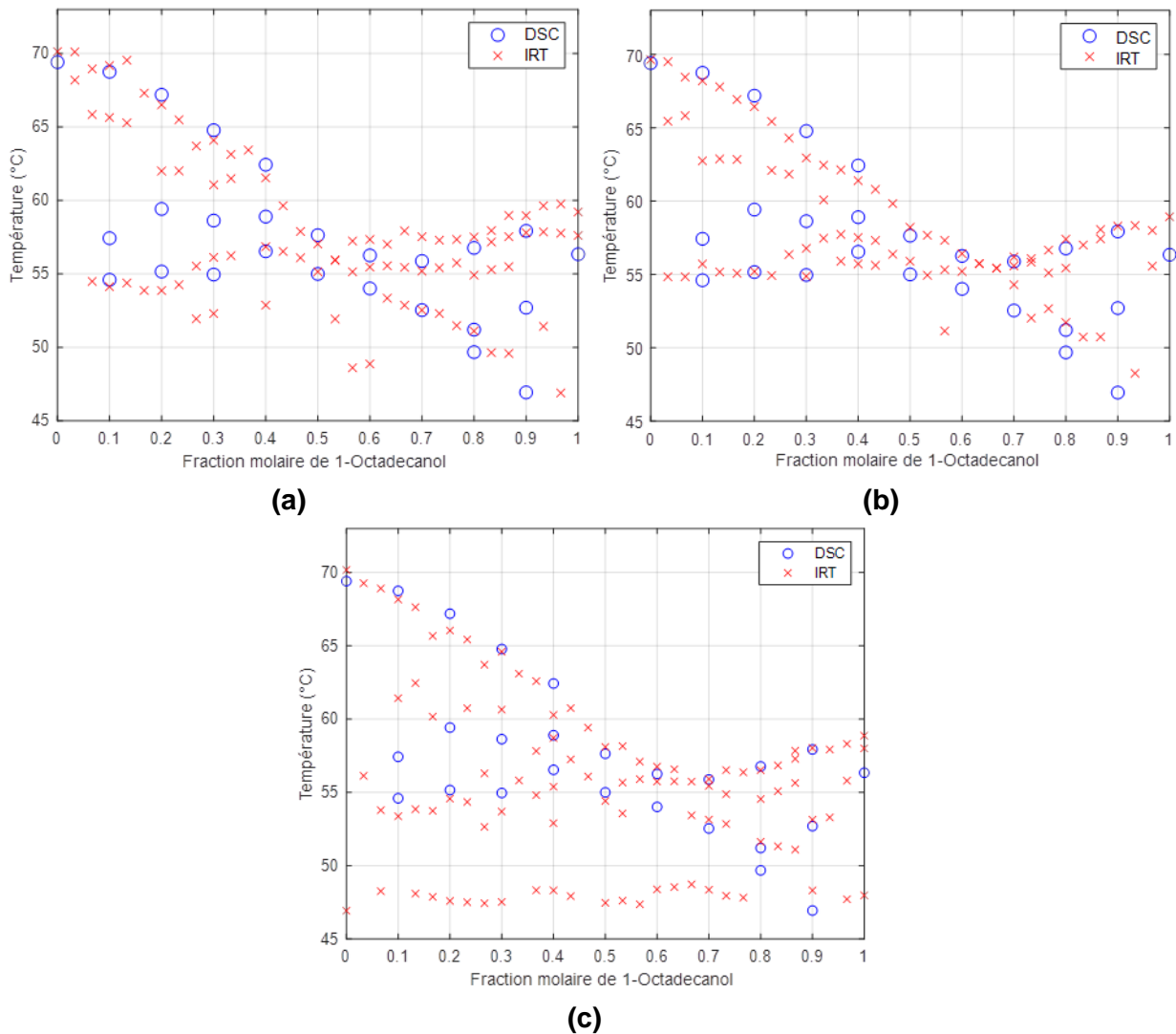


Figure 52 Comparaison des diagrammes de phases du système OD+SA obtenus par DSC et par la méthode IRT pour une vitesse de chauffe de 1 °C/min et une fréquence d'acquisition de : (a) 1 Hz ; (b) 10 Hz et (c) 20 Hz

Comme pour le système précédent, tous les diagrammes de phases estimés sont cohérents par rapport aux résultats DSC. Si la détection de la transition eutectique est sensiblement meilleure, elle reste relativement irrégulière. On note également que le liquidus estimé à 1 Hz apparaît légèrement moins régulier que ceux obtenus à 10 et 20 Hz.

La Tableau 20 illustre la précision et la fiabilité de la détection de la transition eutectique et du liquidus par le calcul des écarts moyens et déviations standards par rapport aux mesures DSC.

Tableau 20 Ecart de températures moyens et déviations standards pour la détection de la transition eutectique et du liquidus pour le système OD+SA à différentes fréquences d'acquisition et une vitesse de chauffe de 1 °C/min

	Transition eutectique		Liquidus	
	ΔT_E (°C)	σ_E (°C)	ΔT_L (°C)	σ_L (°C)
1Hz	-0.25	0.81	1.04	0.69
10Hz	-0.24	0.36	0.82	0.75
20Hz	0.22	0.96	0.79	0.83

La détection de la transition eutectique apparaît donc relativement précise bien que plutôt irrégulière d'une fréquence à une autre. Quant à la détection du liquidus, comme supposé précédemment, celui obtenu pour une fréquence de 1 Hz est légèrement moins précis mais reste satisfaisant en comparaison avec les deux autres. Quant à la fiabilité de cette détection, elle est sensiblement identique dans tous les cas.

4.4.2.3. 1-Octadecanol + Acide palmitique

La Figure 53 présente les diagrammes de phases obtenus pour le système OD+SA pour les trois fréquences d'acquisition différentes. Les résultats obtenus par la méthode IRT y sont affichés avec la correction apportée suite à la cartographie de la répartition de la température dans la plaque. Ils y sont également confrontés à des mesures faites par DSC.

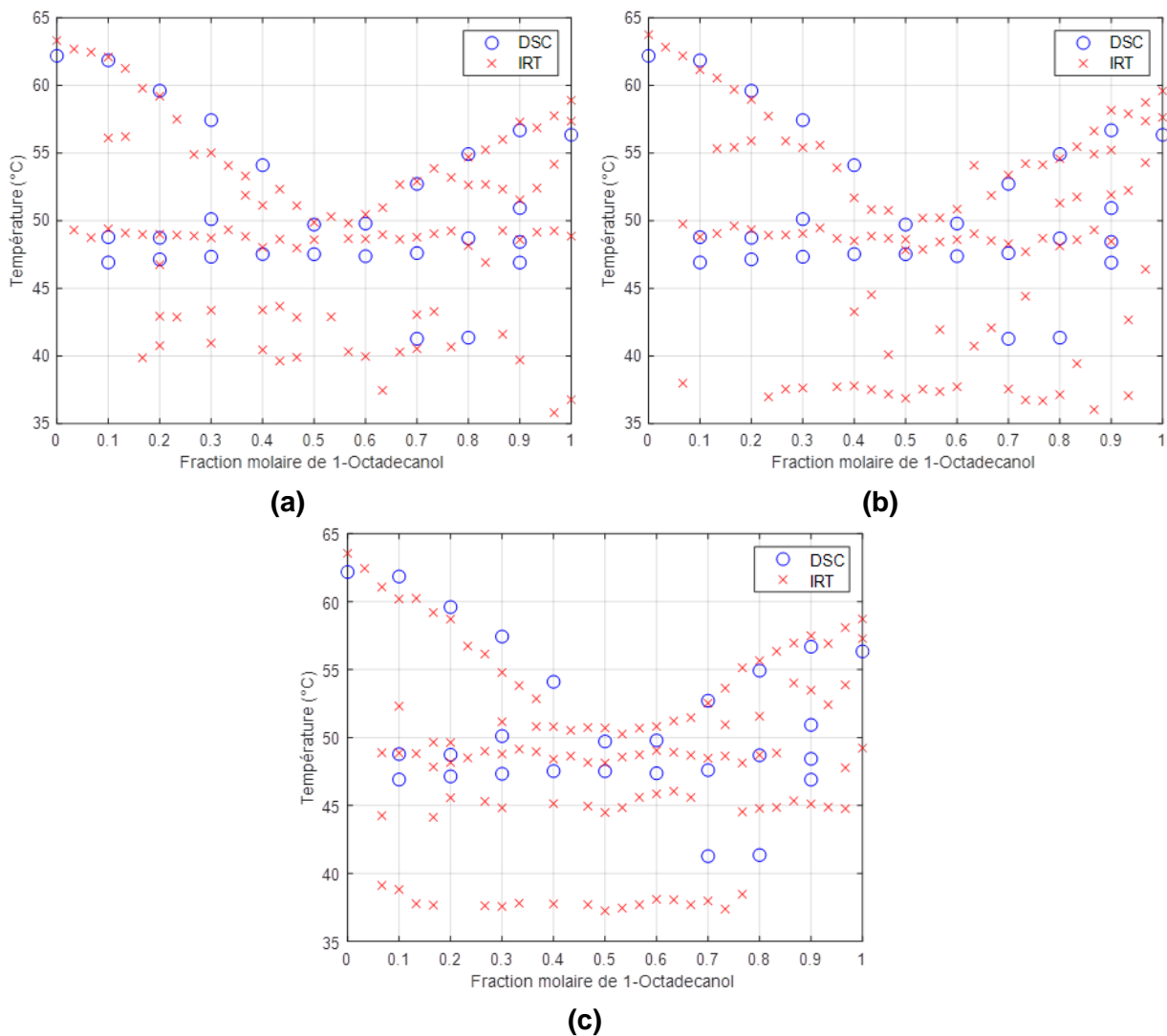


Figure 53 Comparaison des diagrammes de phases du système OD+PA obtenus par DSC et par la méthode IRT pour une vitesse de chauffe de 1 °C/min et une fréquence d'acquisition de : (a) 1 Hz ; (b) 10 Hz et (c) 20 Hz

Comme pour les deux systèmes précédents, les diagrammes estimés par IRT quelle que soit la fréquence d'acquisition sont consistant entre eux et vis-à-vis des mesures DSC. Les liquidus semblent relativement bien retranscrits et la transition eutectique a été détectée avec plus de succès pour ce système et de manière régulière.

Les écarts moyens et déviations standards par rapport aux essais DSC pour la détection des transitions eutectiques et du liquidus sont affichés dans le Tableau 21.

Tableau 21 Ecarts de températures moyens et déviations standards pour la détection de la transition eutectique et du liquidus pour le système OD+PA à différentes fréquences d'acquisition et une vitesse de chauffe de 1 °C/min

	Transition eutectique		Liquidus	
	ΔT_E (°C)	σ_E (°C)	ΔT_L (°C)	σ_L (°C)
1Hz	-1.49	0.51	1.05	1.07
10Hz	-1.36	0.68	1.38	0.88
20Hz	-1.30	0.37	1.45	0.95

Bien qu'apparaissant être surestimée, la transition eutectique détectée par la méthode IRT présente le même écart par rapport aux mesures DSC quelle que soit la fréquence d'acquisition utilisée. La fiabilité de cette détection est de plus relativement bonne. En outre, la détection du liquidus est également consistante entre les différents cas, avec des déviations standards très similaires. En revanche, celle-ci apparaît légèrement plus précise pour une fréquence de 1 Hz bien que les écarts restent du même ordre.

4.4.3. Discussion

Afin de mettre ces résultats en perspective, on compare dans le Tableau 22 les écarts de température obtenus pour la détection du liquidus entre les résultats IRT, les mesures DSC et des résultats issus de [56] également obtenus par DSC pour le système 1-Octadecanol + Acide palmitique, une vitesse de chauffe de 1 °C/min et des conditions opératoires similaires.

Tableau 22 Comparaison des écarts absolus de température pour la détection du liquidus entre des résultats DSC, les données de [56] et les données IRT corrigées obtenues pour une vitesse de chauffe de 1 °C/min et une fréquence d'acquisition de 1Hz

	Pourcentage molaire de 1-Octadecanol											Moy.
	100	90	80	70	60	50	40	30	20	10	0	
DSC / [56]	2.33	0.10	0.25	0.14	0.70	0.06	0.38	0.19	0.39	0.91	1.01	0.59
DSC / IRT	2.55	0.60	0.23	0.19	0.67	0.16	2.97	2.42	0.4	0.24	1.12	1.05
[56] / IRT	0.22	0.50	0.02	0.05	0.03	0.22	3.35	2.23	0.01	1.15	0.11	0.72

Moy. : Moyenne des écarts absolus.

Le Tableau 22 montre que les écarts de température moyens entre les résultats DSC issus de ce travail et de [56] sont meilleurs, ce qui est attendu pour la comparaison de résultats obtenus par la même technique et dans les mêmes conditions. Quand on compare ces résultats à ceux obtenus par IRT, on observe que bien que les écarts moyens restent autour ou inférieurs à 1 °C, ce qui constitue une première approche très acceptable, ces déviations sont sensiblement plus élevées. On remarque notamment de fortes déviations pour des pourcentages molaires de 1-Octadecanol de 30 et 40%. Ces déviations ne sont pourtant pas surprenantes, à cet endroit précis du diagramme de phases. Cet écart se retrouve comme évoqué précédemment pour le systèmes d'acides gras et comme observé dans [57,60,61,85,105]. Compte tenu de l'aspect récurrent de cet écart, il est probable que cet

écart soit lié à une différence d'interprétation entre les courbes DSC et les fonctions propres en IRT. Il sera donc nécessaire de comparer les diagrammes de phases obtenus via l'interprétation des résultats de la méthode IRT à ceux établis par de nombreuses techniques standards différentes et ce pour un grand nombre de système. Cela permettra ainsi d'identifier plus précisément la nature de la température de transition mesurée en IRT (par exemple, température pic ou onset en comparaison avec la DSC).

En ce qui concerne l'imprécision liée à la détection de la transition eutectique, on peut comparer les valeurs de températures obtenues dans ce travail à celles obtenues dans [56]. Dans la littérature, la température de transition eutectique est estimée à 49 °C alors que les mesures DSC donnent 47.29 °C dans ce travail. Les résultats de la méthode IRT nous donnent une température moyenne de 48.69 °C. Ainsi, il a globalement été observé dans les Tableaux 16-21 que la transition eutectique semblait être surestimée de 1.4 °C en moyenne suite à la correction apportée et que celle-ci détériorait légèrement la qualité de la détection. Si l'on compare les résultats IRT aux données de la littérature, la transition eutectique serait cette fois-ci sous-estimée de seulement 0.31 °C.

L'interprétation des courbes DSC n'est pas complètement identique entre ce travail et la littérature. Dans [56], les températures de transitions sont toujours considérées comme les températures pics. Ceci explique notamment le fait que la comparaison des résultats DSC présente les écarts maximums au niveau des espèces pures dans le Tableau 22. La comparaison de la littérature avec les mesures IRT montrent en revanche que la température de fusion estimée pour les espèces pures est relativement proche. Ainsi, il semblerait que l'interprétation faite dans le cadre de la mesure IRT donne des résultats plus représentatifs des températures pics dans ce cas précis.

De plus, les résultats IRT et les mesures DSC suggèrent l'existence de transitions additionnelles sous le liquidus. Celles-ci n'ont pas été considérées dans l'analyse tant leur détection, quelle que soit la méthode, est critiquable. Si celles-ci s'apparenteraient à des transitions péritectiques comme décrit dans [56,95], on montre en Figure 54 un exemple de courbe DSC obtenu pour une composition molaire de 10% 1-Octadecanol et 90% Acide stéarique. A première vue, les courbes de chauffe et refroidissement montrent principalement deux pics de transitions. Pourtant si l'on étudie en détail la courbe de chauffe, on remarque une inflexion dans la courbe autour de 57 °C qui suggère l'apparition d'une transition. Cette observation est consistante avec celle faite dans [56,95] mais elle n'est pas considérée suffisamment fiable pour être incluse dans cette étude.

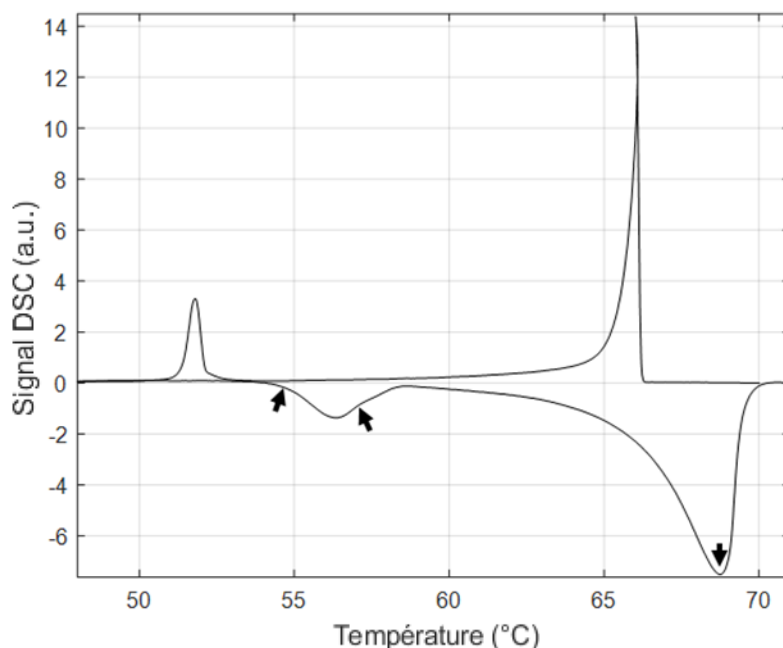


Figure 54 Courbe DSC pour un échantillon de 10mol% de 1-Octadecanol et 90mol% d'Acide stéarique pour un cycle de chauffe-refroidissement à une vitesse de 1 °C/min (la chauffe correspond à la partie négative de la courbe et le refroidissement la partie positive)

4.5. Région d'étude

Nous mettons en évidence en Section 4.2, l'influence de la plaque support sur les résultats de la méthode IRT. On se concentre ici sur l'influence de la morphologie de la goutte ainsi que de la zone étudiée dans l'échantillon sur les diagrammes de phases établis par la méthode IRT.

4.5.1. Matériaux et méthodes

Pour cette étude, le diagramme de phases du système binaire 1-Tétradécanol + 1-Octadécanol est estimé par la méthode IRT en se basant sur l'étude de 51 échantillons (de 0mol%TD à 100mol%TD par incréments de 2mol%). La caméra utilisée est la caméra FLIR X6580 SC et le protocole expérimental est le même que celui décrit en Sous-Section 2.2. Les résultats obtenus sont comparés avec des mesures réalisées en DSC selon le protocole décrit en Sous-Section 2.4 ainsi qu'à des résultats extraits de [96]. Les informations concernant les matériaux purs considérés sont disponibles dans le Tableau 3.

Au préalable, une expérience est menée sur tous les matériaux purs listés dans le Tableau 3. La morphologie de l'échantillon est amenée à varier en fonction de la combinaison matériau-substrat [108–110]. Cette combinaison affecte la mouillabilité et ainsi la géométrie de la goutte obtenue. Etant donné que nous ne pouvons pas actuellement contrôler précisément ce paramètre, nous considérerons deux morphologies: un échantillon à surface apparente convexe (de type goutte) et un échantillon à surface concave de manière à étudier deux morphologies opposées. On dépose alors sur une plaque et pour chaque matériau pur,

une goutte standard comme décrit en Sous-Section 2.2 et un échantillon disposé dans un réceptacle en Aluminium de type creuset DSC afin de contraindre l'échantillon à la concavité. La plaque est soumise à une rampe de 1 °C/min de 15 °C à 80 °C et est simultanément filmée par la caméra FLIR X6580 SC avec une fréquence d'acquisition de 7 Hz. Le traitement de ces données nous permettra d'évaluer l'influence de la morphologie sur le signal récupéré à la fois de manière globale (dans le temps) mais également locale (dans l'espace).

4.5.2. Résultats et discussion

La Figure 55 montre l'évolution du signal moyen dans le temps des échantillons à surfaces concaves et convexes d'Acide myristique et de 1-Octadecanol.

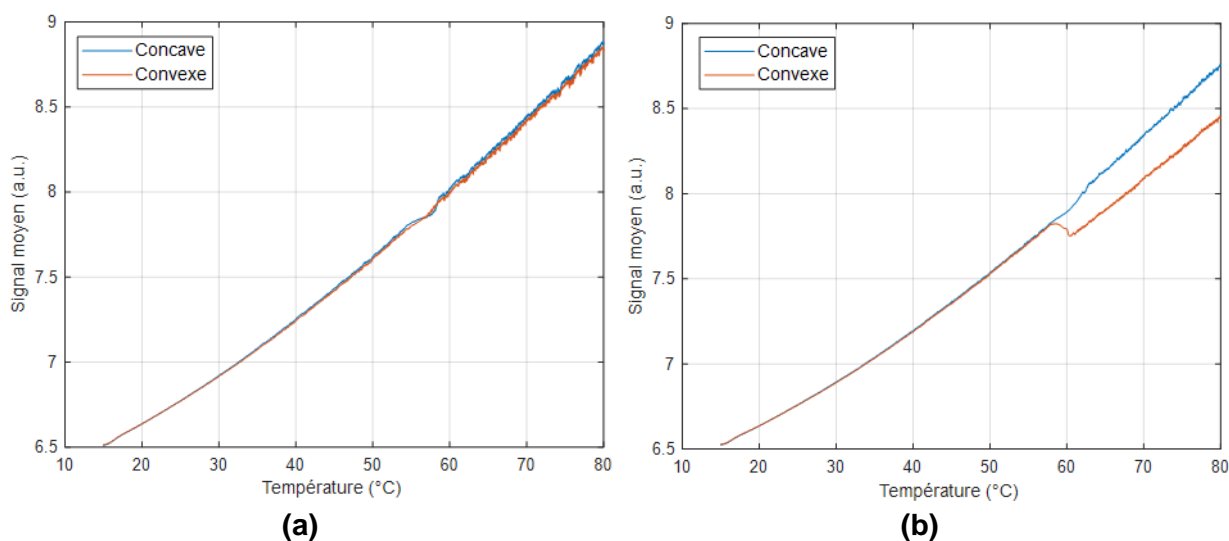


Figure 55 Evolution du signal moyen dans l'échantillon en fonction de la température pour : (a) un échantillon d'Acide myristique ; (b) un échantillon de 1-Octadecanol

On remarque que dans le cas de l'Acide myristique, l'influence de la morphologie n'a pas eu d'impact significatif. En revanche, pour le 1-Octadecanol, on décèle une variation nette du signal moyen pour l'échantillon en forme de goutte standard au moment du changement de l'état solide à liquide. Ce phénomène a pu se retrouver pour tous les échantillons d'alcools gras mais pour tous les acides gras et le 1,6-Hexanediol, les mêmes tendances qu'en Figure 55a sont retrouvées. Ceci suggère d'une part que les propriétés du matériau peuvent jouer un rôle conséquent dans la manière dont son signal infrarouge évolue, notamment lors d'une transition de phase. Dans ce cas précis, cela suggère également qu'une surface convexe est préférable et semble faciliter l'identification des transitions de phases.

La Sous-Section 2.3.2 présente le traitement du signal par SVD permettant de réduire l'étude du signal d'un grand nombre de pixels à l'analyse de seulement quelques fonctions propres dans le temps. Cette méthode est particulièrement utile pour des problèmes présentant beaucoup plus de composantes temporelles que spatiales comme c'est le cas ici. On peut pourtant approcher le problème d'une manière différente en exprimant le problème dans une base spatiale plutôt que temporelle [111–113]. Cela nous permet ainsi d'obtenir, *via* les fonctions propres obtenues, une représentation spatiale du signal dans l'échantillon. Un

exemple de cette représentation est donné en Figure 56 pour un échantillon de 1-Tetradecanol présentant une surface concave et une surface convexe.

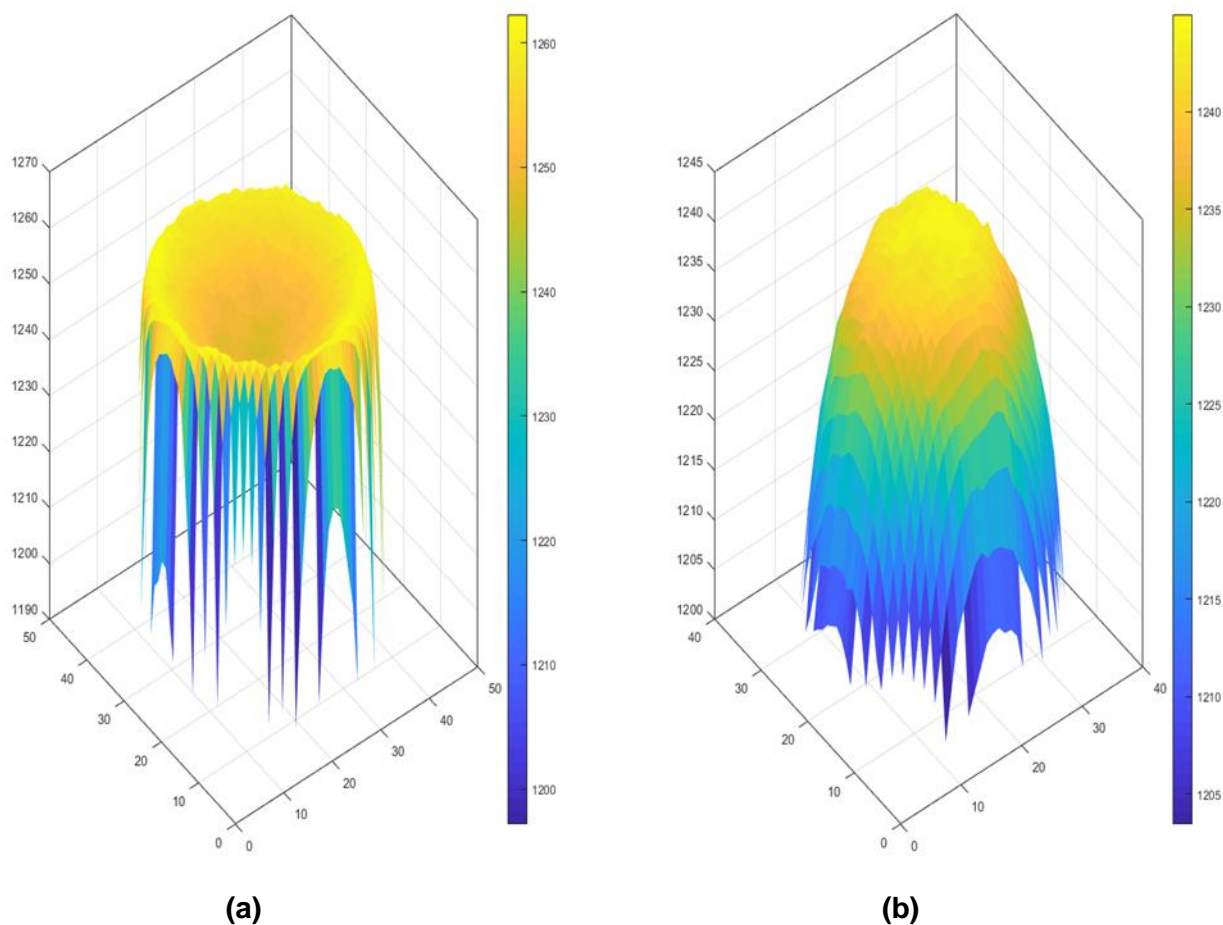


Figure 56 Valeur de la première fonction propre spatiale par pixel pour un échantillon de 1-Tetradecanol à la surface concave (a) et convexe (b)

On observe que dans les deux cas, la représentation obtenue est en accord avec la morphologie de l'échantillon. Dans les deux cas on remarque des valeurs extrêmes correspondant aux points de l'échantillon les plus éloignés ou les plus proches de la plaque. Pour ce dernier cas, il se pourrait dans le cas de la forme concave que les bords du réceptacle ayant servi à contraindre la forme soit détectés lors du traitement d'image. Ainsi supprimer les pixels en bordure devrait apporter plus d'homogénéité à la répartition du signal.

On donne en Figure 57 la même représentation pour une échantillon-goutte de 1,6-Hexanediol en termes de valeurs.

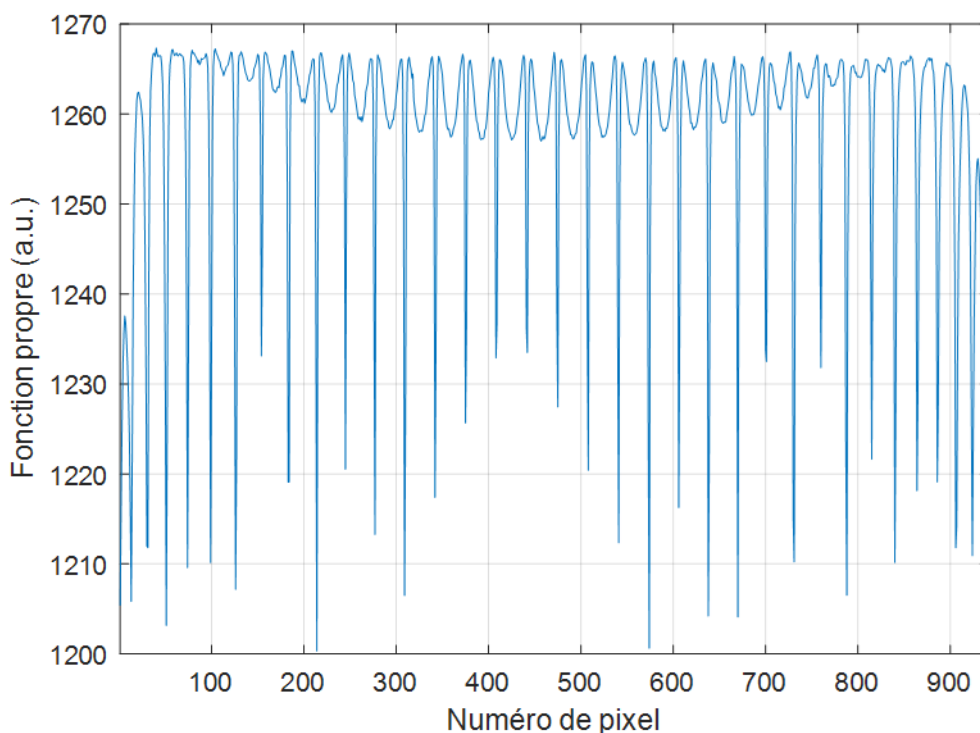


Figure 57 Valeur de la première fonction propre spatiale en fonction des pixels d'une goutte de 1,6-Hexanediol

Cela permet de visualiser la répartition du signal dans l'échantillon en fonction du pixel. On remarque par ce biais des groupes de valeurs suggérant dans le cas présent que la répartition du signal est plus uniforme dans la partie haute de l'échantillon que la partie basse comme on peut le voir en Figure 56b.

Nous choisissons ainsi d'étudier le système TD+OD selon trois cas d'études. Compte tenu des résultats précédents, des échantillons de type goutte apparaissent plus favorables pour la détection de transition. Nous choisissons ainsi de considérer des échantillons de ce type. Ensuite, pour chaque goutte/composition étudiée, la moyenne de la représentation spatiale, comme apparaissant en Figure 57, est prise. Dans un cas, seuls les pixels dépassant cette moyenne seront conservés pour l'étude (pixels au centre de la goutte) et dans un deuxième cas, seuls ceux inférieurs à cette valeur sont gardés (pixels aux bords de la goutte). Le troisième cas consiste en la considération de la goutte entière.

Les trois diagrammes de phases estimés par la méthode IRT pour ces trois cas d'étude sont présentés en Figure 58. Les résultats présentés y sont comparés à des mesures faites en DSC ainsi qu'à des résultats extraits de [96].

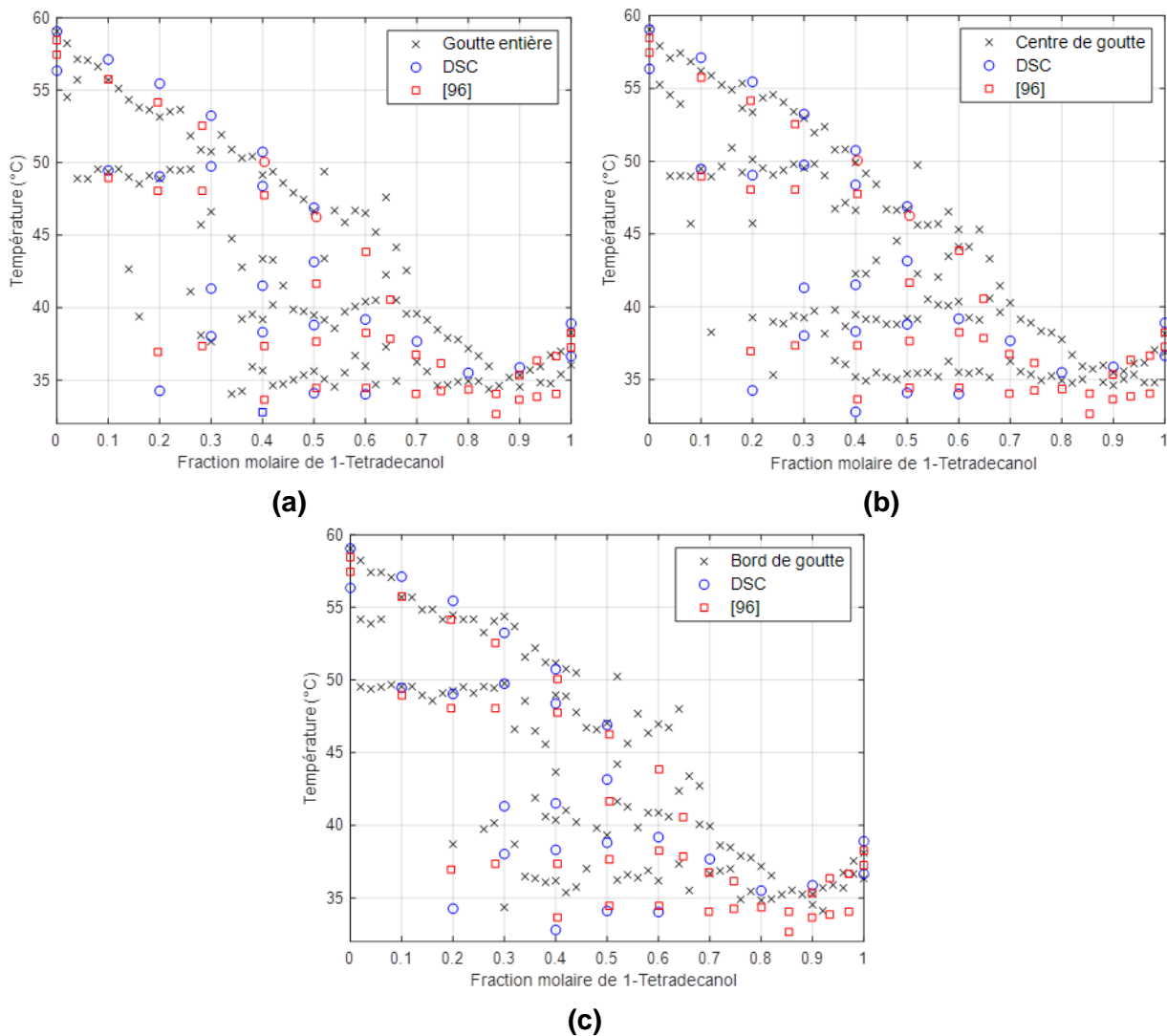


Figure 58 Diagrammes de phases du système binaire 1-Tetradecanol + 1-Octadecanol obtenu par la méthode IRT, des mesures DSC et des résultats de la littérature [96] en considérant : (a) les gouttes dans leur totalité ; (b) le centre des gouttes ; (c) le bord des gouttes

Le diagramme de phases obtenu par IRT en considérant les gouttes en entier est conforme à ce que l'on retrouve à la fois en DSC et dans la littérature. En ce qui concerne le liquidus, il apparaît être relativement bien décrit à l'exception de la plage de compositions 65mol%TD-85mol%TD où celui-ci semble être légèrement surestimé. C'est cela dit une zone du diagramme particulièrement complexe, affectée par une réaction péritectique comme décrit dans [96]. Pour ce système, nos mesures DSC et la littérature recensent 4 transitions sous le liquidus. La transition eutectique est positionnée autour de 35 °C et est retrouvée que ce soit par IRT, DSC ou d'après les résultats de la littérature. La transition péritectique est, elle, située dans la plage 20mol%TD-65mol%TD autour d'une température de 37-38 °C. Ici, la détection par IRT est moins uniforme mais toujours bien présente. Une transition dans la plage 30mol%TD-55mol%TD semble également être présente aux environs de 41 °C selon nos mesures DSC. La littérature fait également état d'une transition à cette température pour une seule composition équimolaire. La méthode IRT permet ici la détection localement d'une transition qui pourrait être celle obtenue en DSC mais cela ne peut être certifié. Enfin une

transition autour de 50 °C dans la plage 0mol%TD-40mol%TD est détectée de manière fiable quelle que soit la méthode.

Si l'on ne considère que les pixels au centre la goutte, le diagramme de phases estimé par le biais de la méthode IRT est également très bien décrit. Globalement les mêmes observations que précédemment peuvent être faites. Il semble cela dit que la détection des transitions eutectiques et péritectiques aient été légèrement améliorée.

Enfin, en ne conservant que les pixels en bordure de goutte, on obtient un diagramme estimé de moindre qualité en comparaison avec les deux cas précédents. Si le diagramme de phases général reste acceptable, le liquidus estimé est moins uniforme. En outre, La détection des transitions eutectiques et péritectiques apparaît très imprécise.

Il apparaît donc d'après cette étude que l'essentiel de l'information requise pour l'estimation fiable de diagrammes de phases par la méthode IRT se trouve dans les pixels au centre de la goutte. Si la possibilité de ne conserver que certains pixels pourrait à terme apporter un gain de temps appréciable, le traitement nécessaire à l'identification des pixels en bordures et ceux du centre n'apporte pas un gain de temps considérable pour l'heure. De plus, étant donné que l'isolation des pixels en bordure impacte significativement la qualité des résultats, une étude plus poussée impliquant un plus grand nombre de morphologies et de matériaux pourrait s'avérer nécessaire à une étape plus avancée du développement de la méthode.

5. Identification d'applications potentielles

La méthode IRT a jusqu'ici prouvé être une technique extrêmement efficace pour l'estimation rapide de diagrammes de phases de systèmes organiques de complexité relativement élevée. En outre, les études paramétriques ont montré qu'elle est également robuste car elle permet une certaine flexibilité concernant le choix des conditions opératoires. La méthode s'avérant prometteuse, il convient donc d'explorer certaines applications potentielles supplémentaires permettant d'identifier un possible élargissement de son domaine d'applicabilité ainsi que d'entrevoir ses limites.

5.1. Détection de transitions polymorphiques et modélisation d'ESL

Nous avons pu observer en Section 4 la capacité de la méthode à estimer les diagrammes de phases de systèmes d'acides gras et d'alcools gras de manière très satisfaisante. Si dans la plupart des cas toutes les transitions recensées dans la littérature et retrouvées en DSC l'ont également été par IRT, des transitions horizontales supplémentaires ont été détectées. Il convient alors d'explorer l'origine de ces transitions.

Dans [114], les auteurs présentent le diagramme de phases du système binaire d'acides gras Acide pentadécylique + Acide palmitique. Leur étude a mis en évidence un diagramme de phases affecté par la présence de transitions polymorphiques des deux constituants. Les mêmes auteurs mettent auparavant en évidence la forte propension des acides gras au polymorphisme [115]. Les auteurs y classifient les différents polymorphes et leur probabilité de formation selon des considérations prenant en compte la vitesse de cristallisation et la polarité de la solution. Leur étude n'évoque pas en revanche de polymorphisme dans le cas de mélanges d'acides gras. Les températures de transitions polymorphiques recensées dans [115] sont pourtant intéressantes car elles pourraient justifier en partie la présence des transitions détectées en IRT.

L'intérêt de l'étude de ces transitions est donc double. D'une part, la capacité de la méthode IRT à pouvoir détecter des transitions polymorphiques apparaîtrait comme un atout certain tant la caractérisation de ces transitions est compliquée. D'autre part, nous avons vu *via* l'Equation 3 en Section 1.2 que les transitions polymorphiques pouvaient être prises en compte pour la modélisation ESL [53,56,57,116] mais qu'elles étaient souvent négligées soit de par leur faible influence soit par manque de données les concernant.

Nous tâchons ici de :

- i) identifier si le polymorphisme des acides gras peut être à l'origine de l'apparition de ces transitions
- ii) inclure les données de transitions polymorphiques obtenues par la méthode IRT dans un modèle ESL et évaluer le gain de performance associé

5.1.1. Matériaux et méthodes

La vitesse de cristallisation apparaissant comme un facteur important de l'apparition de transitions polymorphiques [115], on décide dans un premier temps d'estimer le diagramme de phases d'un système binaire d'acide gras PA+SA dont les échantillons ont subi deux types de refroidissement lors de leur préparation : i) un refroidissement rapide par « trempe » en posant la plaque supportant les échantillons à l'état fondu sur le dispositif de contrôle en température maintenu à 0 °C ; ii) un refroidissement lent contrôlé à 0.5 °C/min. La caméra infrarouge utilisée pour l'établissement des diagrammes de phases est la FLIR X6580 SC avec une fréquence d'acquisition de 7 Hz. Les informations concernant les matériaux purs sont données dans le Tableau 3.

Dans un deuxième temps, nous utilisons les données de transitions de phases obtenues lors de l'établissement des diagrammes de phases CA+LA, LA+PA et PA+SA en Section 3 en tant que données d'entrée pour différents types de modèle ESL. Nous comparons les résultats du modèle utilisé en Section 3 pour la simulation du liquidus à une autre technique exploitant la méthode UNIFAC-Dortmund détaillée en Section 2.5.2. La méthode UNIFAC-Dortmund est une méthode prédictive se basant sur la connaissance des propriétés des matériaux purs pour calculer les coefficients d'activité liquide.

Pour l'utilisation de cette méthode deux approches seront utilisées :

- i) les transitions de phases horizontales détectées en Section 3, partiellement corroborées par la littérature et nos mesures DSC, sont considérées comme polymorphiques. Les températures de transitions $T_{tr,i}$ obtenues sont utilisées en tant que données d'entrée supplémentaires dans le modèle (Equations 3 et 6) afin d'ajuster les valeurs d'enthalpies de transitions $\Delta H_{tr,i}$ pour au mieux modéliser le liquidus expérimental selon la fonction objectif en Equation 23
- ii) les transitions polymorphiques sont ignorées (Equation 4) et aucun ajustement aux données expérimentales n'est effectué à l'exception de la prise en compte de la réaction péritectique à travers l'énergie de Gibbs de réaction $\Delta_r G^0$

5.1.2. Résultats

La précision des modèles pour la simulation du liquidus en comparaison avec celui obtenu expérimentalement par IRT a été évaluée par le calcul de l'écart absolu moyen (AAD) comme donné en Equation 31.

Avant de procéder à la présentation des résultats il est nécessaire de mentionner que tous les acides gras testés dans cette Sous-Section sont caractérisés par la présence d'une transition polymorphique très proche de la température de fusion comme le montre les courbes DSC des 4 acides gras étudiés ici en Figure 59. A l'exception de l'acide stéarique, un double pic apparaît sur le thermogramme des trois autres acides gras. La même observation est faite dans la littérature [56,59–61]. Il est en outre peu probable que ce pic soit dû à une impureté étant donné que les mêmes résultats sont obtenus pour différents échantillons du même matériau. Le ratio d'impureté est par ailleurs relativement faible (~1%) comme en témoigne le Tableau 3. Compte tenu de la superposition de la fusion et de la

transition polymorphique, la déconvolution du signal est compliquée et l'enthalpie de fusion mesurée est par conséquent une combinaison de l'enthalpie de ces deux transitions proches. Ce phénomène peut d'ailleurs expliquer la plage d'enthalpies importante que l'on peut retrouver dans la littérature comme apparaissant dans le Tableau 3. En ce qui concerne l'acide stéarique, bien que nos mesures DSC ne fassent pas apparaître ce polymorphisme, on retrouve un exemple dans la littérature [115]. Par conséquent, pour tous les acides gras étudiés, une transition polymorphique se produisant à une température légèrement inférieure à la fusion est prise en compte. Il est également attendu que la valeur de l'enthalpie de transition polymorphique associée à cette dernière soit relativement faible en comparaison avec l'enthalpie de fusion comme en témoigne [115].

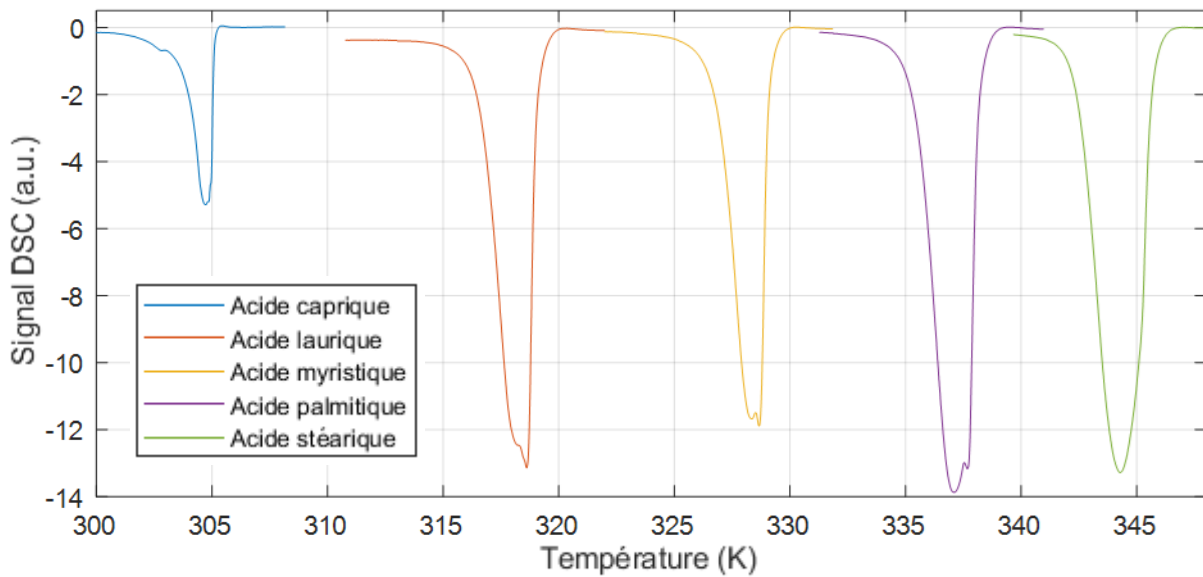


Figure 59 Courbes DSC des 4 acides gras purs étudiés

5.1.2.1. Influence de la vitesse de cristallisation sur le diagramme de phases du système Acide palmitique + Acide stéarique

La Figure 60 présente les diagrammes de phases du système binaire d'acides gras Acide palmitique + Acide stéarique obtenus après un refroidissement rapide et lent des échantillons.

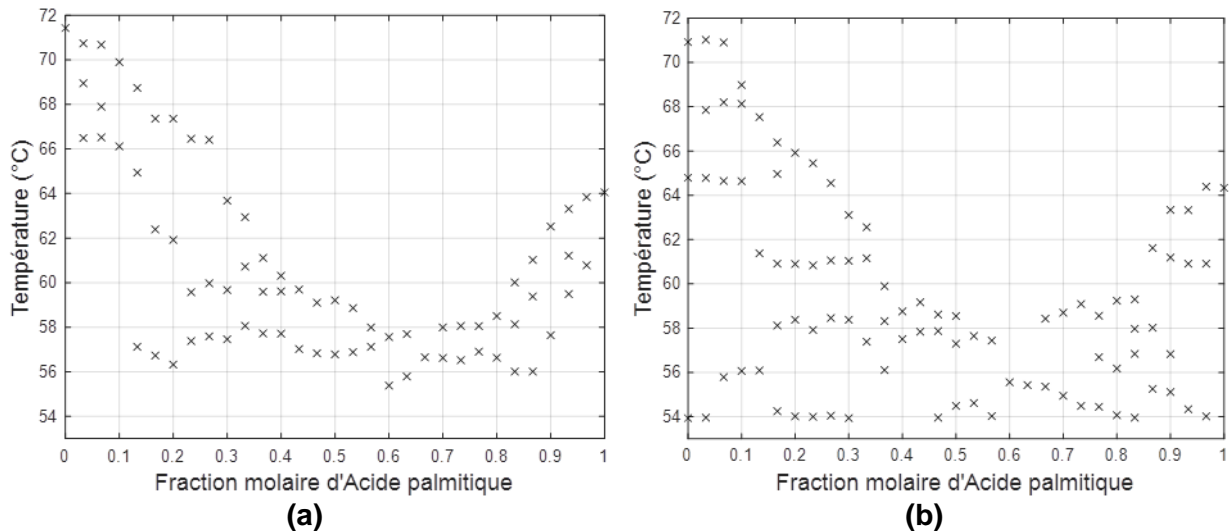


Figure 60 Diagrammes de phases du système PA+SA estimé par la méthode IRT : (a) après refroidissement rapide des échantillons (trempe) ; (b) après refroidissement lent des échantillons (0.5 °C/min)

Il est possible de remarquer que bien qu'il s'agisse du même système, la vitesse de refroidissement et donc de cristallisation a bel et bien eu un effet notable sur le diagramme de phases obtenu. L'allure générale obtenue est sensiblement identique mais on observe qu'après trempe, à l'exception des transitions eutectiques et péritectiques, on n'observe aucune transition horizontale sous le liquidus qui pourrait s'apparenter à des transitions polymorphiques. En revanche, après refroidissement lent, on voit l'apparition de plusieurs transitions. Au-dessus de la transition péritectique mentionnée en Section 3, on remarque dans la plage 15mol%PA-35mol%PA une transition autour de 61 °C. Une autre est détectée dans la plage 0mol%PA-20mol%PA vers 65 °C et encore une autour de 68 °C qui pourrait correspondre à celle se produisant juste avant la fusion comme évoqué précédemment. Du côté riche en Acide palmitique, on en retrouve également une supplémentaire autour de 61 °C dans la plage 90mol%PA-100mol%PA. Le diagramme ainsi estimé est en accord avec celui décrit en Section 3 à partir de plus d'échantillons. On notera tout de même que le diagramme de phases estimé suite à la trempe des échantillons semble présenter des domaines de solubilité que ne montre pas celui obtenu après refroidissement lent.

Afin de vérifier ce qui est observé par la méthode IRT, des mesures DSC sur des échantillons ayant subi les mêmes traitements thermiques. La Figure 61 présente les courbes d'un échantillon de 10mol%PA + 90mol%SA obtenus après trempe et après un refroidissement lent.

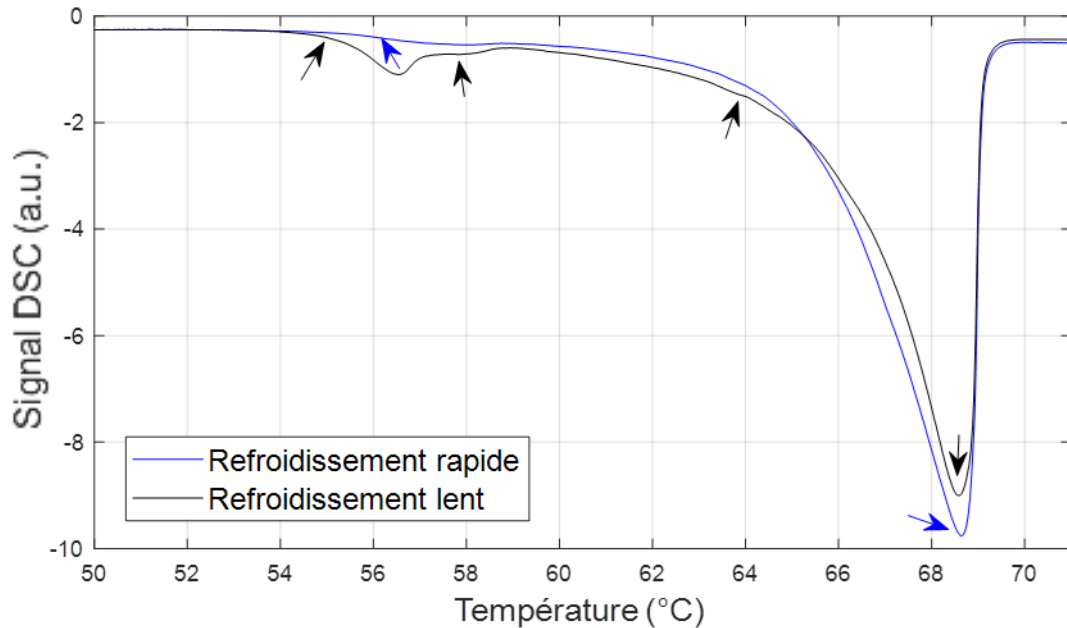


Figure 61 Courbes DSC pour un échantillon de 10mol%PA + 90mol%SA après un refroidissement rapide (bleu) et après un refroidissement lent (noir)

Les mesures DSC confirment donc les observations faites par IRT. Après trempe, l'échantillon ne semble présenter que deux transitions correspondant selon toute vraisemblance à la transition eutectique et au liquidus. Après refroidissement lent, il est possible d'identifier plus de transitions qui sont globalement en accord avec celles retrouvées pour la même composition par la méthode IRT. On notera que la transition observée autour de 64 °C est difficilement identifiable en DSC dans ce cas ce qui illustre bien l'intérêt de la méthode IRT pour la détection de ce type de transitions.

5.1.2.2. Acide caprique – Acide laurique

La Figure 62 présente les liquidus simulés pour le système Acide caprique + Acide laurique via trois modèles distincts. La comparaison est faite avec les données expérimentales obtenues par la méthode IRT et présentées en Section 3 dans la Figure 12.

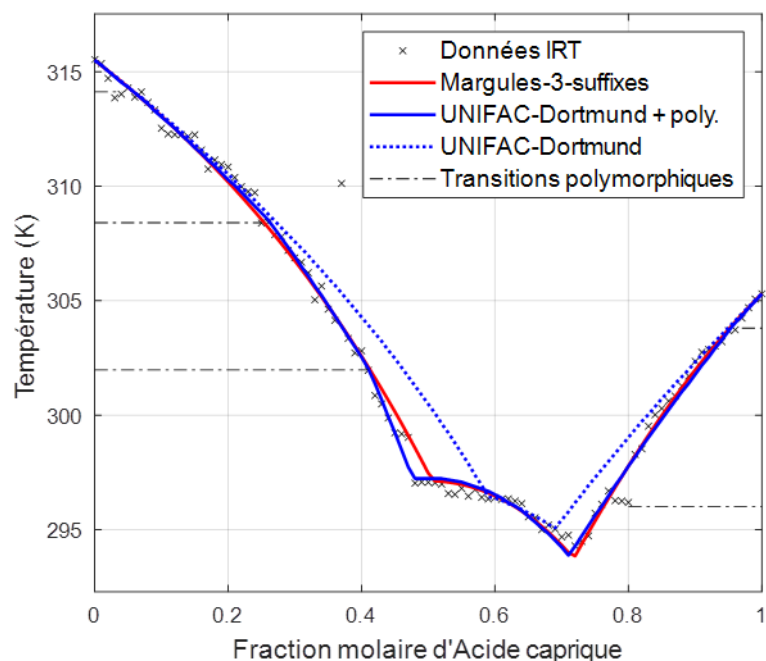


Figure 62 Liquidus simulé par modélisation ESL pour le système CA+LA en comparaison avec les données IRT

Comme on peut le constater, les modèles exploitant la méthode de Margules-3-suffixes et celui basé sur la méthode UNIFAC-Dortmund prenant en compte le polymorphisme permettent l'obtention d'un liquidus simulé en très bon accord avec les données expérimentales. Le modèle prédictif utilisé semble quant à lui progressivement dévier des données expérimentales. Le polymorphisme de CA et LA n'a pas été largement étudié jusqu'à présent. En effet, jusqu'à aujourd'hui aucune transition polymorphique n'est associée à CA. Pour LA en revanche, on retrouve dans [117] la présence d'une transition autour de 308 K, ce qui est en accord avec les données IRT.

La valeur des différents paramètres calculés et ajustés pour chacun des modèles ainsi que les écarts moyens absolus sont donnés dans le Tableau 23.

Tableau 23 Paramètres des modèles et écarts moyens absolus pour le système CA+LA

UNIFAC-Dortmund + polymorphisme		Margules-3-suffixes		UNIFAC-Dortmund	
AAD (%)		AAD (%)		AAD (%)	
0.12		0.13		0.33	
$\Delta_r G^0$ (kJ/mol)		$\Delta_r G^0$ (kJ/mol)		$\Delta_r G^0$ (kJ/mol)	
-1.22		-1.50		-0.52	
CA: T_{tr} (K)		a_{12}			
		(kJ/mol)			
303.7	296.3	-1.85	a_{21}		
			(kJ/mol)		
			-0.43		
LA: T_{tr} (K)					
314.1	308.3				
302.0					
CA: ΔH_{tr} (kJ/mol)					
2.46	3.91				
LA: ΔH_{tr} (kJ/mol)					
1.09	7.48			6.60	

L'écart moyen absolu calculé pour le modèle basé sur la méthode Margules-3-suffixes et celui basé sur la méthode UNIFAC-Dortmund prenant en compte le polymorphisme sont extrêmement proches avec même un léger avantage pour ce dernier. En ce qui concerne les valeurs ajustées pour les enthalpies de transitions polymorphiques, une comparaison est seulement possible pour les transitions qui ont déjà été documentées. Les valeurs calculées pour les transitions polymorphiques se produisant à des températures proches de la température de fusion sont relativement faibles comme attendu avec 2.46 kJ/mol pour le CA et 1.09 kJ/mol pour le LA. Une transition polymorphique est détectée autour de 308 K avec la méthode IRT sur le côté du diagramme riche en LA. Cette transition est également documentée dans [117] mais la valeur de l'enthalpie associée n'est pas indiquée. Une étude ultérieure dans [115] évalue l'enthalpie de transition polymorphique pour des polymorphes de même nature pour d'autres acides gras. Pour le MA et le PA, les enthalpies respectives identifiées sont de 6.4 et 7.6 kJ/mol. La valeur ajustée à travers l'utilisation de notre modèle est de 7.48 kJ/mol ce qui peut apparaître comme une estimation plausible.

Dans [59–61], les auteurs présentent des diagrammes de phases de système binaires d'acides gras présentant des domaines métatectiques et des limites de solubilité dont la présence est discutable au vu de la faible quantité de données disponibles. La présence de certaines transitions horizontales détectées par DSC a ainsi été attribuée à la présence de ces domaines à défaut de preuves supplémentaires. Compte tenu du fait qu'aucun de ces domaines ne peut être retrouvé avec certitude *via* la méthode IRT, on choisit ici de considérer celles-ci comme polymorphiques afin de prendre en compte leur effet sur le tracé du liquidus. Parmi celles-ci, nous pouvons lister celle se produisant autour de 296 K et celle autour de 302 K. Des efforts de recherche supplémentaires seront cela dit nécessaires afin de caractériser pleinement ces transitions.

5.1.2.3. *Acide laurique – Acide palmitique*

La Figure 63 présente les liquidus simulés pour le système Acide laurique + Acide palmitique *via* trois modèles distincts. La comparaison est faite avec les données expérimentales obtenues par la méthode IRT et présentées en Section 3 dans la Figure 16.

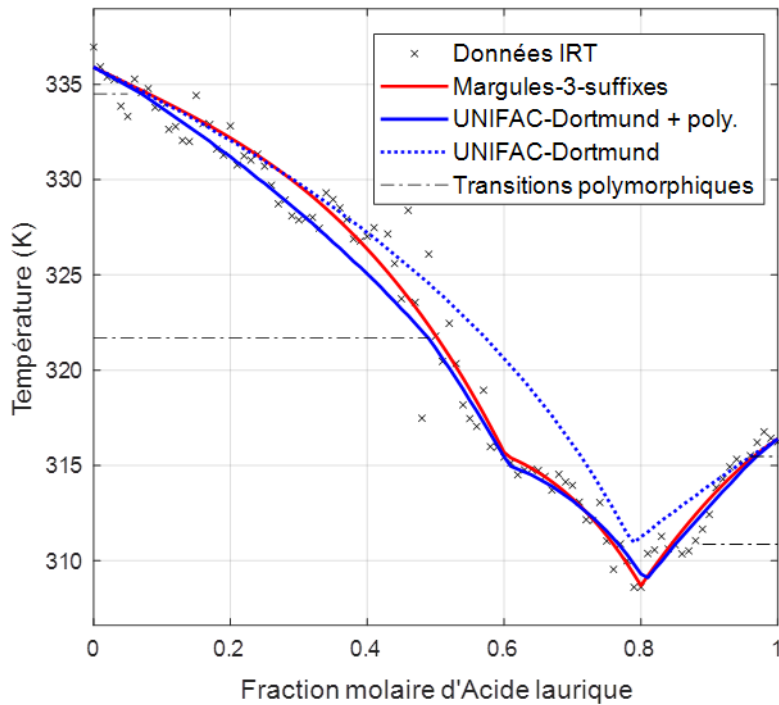


Figure 63 Liquidus simulé par modélisation ESL pour le système LA+PA en comparaison avec les données IRT

En ce qui concerne la précision des modèles en comparaison avec les données IRT, les mêmes conclusions que pour le système précédent peuvent être faites. En effet, on observe à travers la Figure 63 et le Tableau 24 que les modèles basés sur la méthode Margules-3-suffixes et celui prenant en compte le polymorphisme et utilisant la méthode UNIFAC-Dortmund sont bien plus précis que le modèle prédictif. Celui-ci présente des déviations importantes et ne permet pas de refléter l'effet de la réaction péritectique sur le liquidus. On remarque d'ailleurs que, pour les deux modèles ajustés, la précision est inférieure au cas précédent. Cette perte de précision peut notamment s'expliquer par la légère dispersion des points de données IRT dans la plage de compositions 30mol%LA-50mol%LA. Cette dispersion n'a cela dit pas une importance significative compte tenu du diagramme global obtenu grâce à la quantité importante d'échantillons étudiés qui compensent cette déviation locale.

La valeur des différents paramètres calculés et ajustés pour chacun des modèles ainsi que les écarts moyens absolus sont donnés dans le Tableau 24.

Tableau 24 Paramètres des modèles et écarts moyens absolus pour le système LA+PA

UNIFAC-Dortmund + polymorphisme				Margules-3-suffixes		UNIFAC-Dortmund	
AAD (%)				AAD (%)		AAD (%)	
0.27				0.26		0.54	
$\Delta_r G^0$ (kJ/mol)				$\Delta_r G^0$ (kJ/mol)		$\Delta_r G^0$ (kJ/mol)	
-1.20				-2.19		-	
LA: T_{tr} (K)		PA: T_{tr} (K)		a_{12}	a_{21}		
315.0	310.8	333.8	321.4	(kJ/mol)	(kJ/mol)		
				-3.44	-1.75		
LA: ΔH_{tr} (kJ/mol)		PA: ΔH_{tr} (kJ/mol)					
6.45	1.78	5.77	11.09				

Une transition polymorphique semble être détectée au-dessus de la transition eutectique autour de 311K dans la plage 85mol%LA-100mol%LA. Cette température de transition ne se retrouve pas dans la littérature et suggère que cette dernière peut ne pas être de nature polymorphique. Dans ce cas, la valeur calculée pour l'enthalpie se comporte comme décrit par les auteurs dans [53] comme une simple valeur d'ajustement et non plus comme une estimation de l'enthalpie de transition. Une transition polymorphique est également détectée, par le biais de la méthode IRT, autour de 321 K pour le PA dans la plage 0mol%LA-50mol%LA. La littérature rapporte la présence d'une transition autour de 319 K [114] alors que [115] en recense plusieurs entre 317 K et 325 K. Bien que la transition détectée par IRT soit dans une plage cohérente en rapport avec la littérature, aucune conclusion ne peut être tirée avec certitude pour le moment sur sa nature polymorphique. Nos mesures DSC, comme le montre la Figure 17, corroborent pourtant l'existence de cette transition. Les données DSC semblent même rapporter l'existence d'une transition autour de 317.5 K ce qui est en accord avec les données de la littérature mais qui n'est pas détectée dans suffisamment d'échantillons pour être validé. L'enthalpie de transition polymorphique ajustée *via* le modèle semble de plus avoir été surestimée. En outre, les enthalpies de transitions pour les transitions polymorphiques proches de points de fusion sont évaluées à 5.77 kJ/mol pour le PA et 6.45 kJ/mol pour le LA. Si la valeur calculée apparaît faible comme attendu pour le PA au vu de son enthalpie de fusion estimée à 58 kJ/mol dans le Tableau 3, celle pour le LA semble quant à elle relativement élevée.

Si la nature de la transition considérée autour de 311 K n'est pas polymorphique, cela peut impliquer l'existence d'un domaine de solubilité ou encore la présence d'une réaction péritectique comme l'on peut en retrouver dans [59–61] ou comme en témoigne par exemple la Figure 17. Si c'est le cas, les hypothèses du modèle décrit en Section 2.2 doivent être revisités ou un autre moyen de prendre en compte cette transition doit être envisagé.

5.1.2.4. Acide palmitique – Acide stéarique

La Figure 64 présente les liquidus simulés pour le système Acide palmitique + Acide stéarique *via* trois modèles distincts. La comparaison est faite avec les données expérimentales obtenues par la méthode IRT et présentées en Section 3 dans la Figure 20.

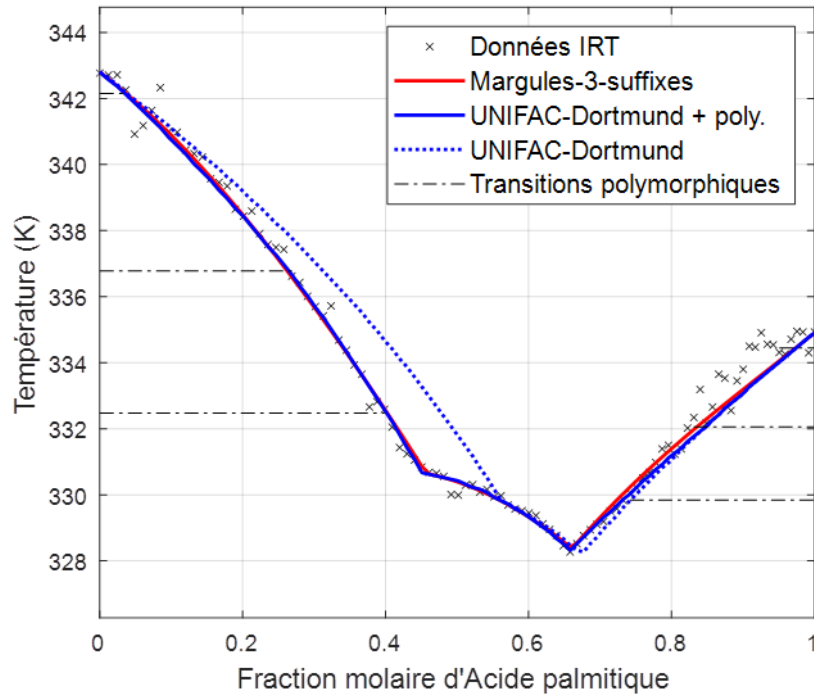


Figure 64 Liquidus simulé par modélisation ESL pour le système PA+SA en comparaison avec les données IRT

On observe que le modèle basé sur la méthode UNIFAC-Dortmund prenant en compte le polymorphisme et celui basé sur la méthode de Margules-3-suffixes sont ici également très précis et quasiment indissociables des données expérimentales IRT. En ce qui concerne le modèle prédictif, il parvient à bien reproduire la partie droite du liquidus mais présente encore une déviation importante sur la partie gauche.

La valeur des différents paramètres calculés et ajustés pour chacun des modèles ainsi que les écarts moyens absolus sont donnés dans le Tableau 25.

Tableau 25 Paramètres des modèles et écarts moyens absolus pour le système PA+SA

UNIFAC-Dortmund + polymorphisme						Margules-3-suffixes		UNIFAC-Dortmund	
AAD (%)						AAD (%)		AAD (%)	
0.08						0.08		0.23	
$\Delta_r G^0$ (kJ/mol)						$\Delta_r G^0$ (kJ/mol)		$\Delta_r G^0$ (kJ/mol)	
-1.18						-1.19		-0.61	
PA: T_{tr} (K)			SA: T_{tr} (K)			a_{12}	a_{21}		
						(kJ/mol)	(kJ/mol)		
334.3	332.2	329.9	341.7	336.7	332.9	-0.94	1.00		
PA: ΔH_{tr} (kJ/mol)			SA: ΔH_{tr} (kJ/mol)						
~ 0	-6.54	-1.87	6.11	2.52	-0.79				

Trois transitions polymorphiques sont considérées pour le modèle pour le PA. Une autour de 334 K, une à 332 K et une à 330 K. Dans [115] et [118], une transition est rapportée respectivement autour de 331 K et 332 K ce qui est en accord avec la seconde. La nature de la troisième transition est discutable. Le diagramme de phases présenté en Section 3 en Figure 21 ou en Figure 60b ne semble pas s'étendre sur une plage de compositions étendue et pourrait supposer la présence d'un domaine de solubilité comme décrit dans la littérature [59–61] ou comme en Figure 60a. Comme évoqué précédemment, les enthalpies calculées du modèle peuvent ne pas être cohérentes dans ces circonstances et simplement servir comme valeur d'ajustement. C'est en effet ce que l'on observe. Cette incohérence peut également avoir une origine différente. Une transition polymorphique se produisant juste avant le point de fusion, peut engendrer un léger décalage dans la détermination de la température de fusion par une interprétation erronée des courbes DSC. Dans le cas où l'ajustement du modèle à réaliser est très faible, cette déviation dans la détermination des propriétés du matériau pur peut entraîner l'apparition de paramètres incohérents. Compte tenu du fait que le modèle prédictif parvient à reproduire relativement bien le liquidus expérimental, il se peut que l'on se trouve dans cette situation.

En ce qui concerne le SA, trois transitions polymorphiques sont également considérées, une autour de 342 K, une à 337 K et une à 333 K. La présence de la première n'est pas supportée par la littérature mais l'enthalpie ajustée de 6.11 kJ/mol peut être considérée comme faible par rapport à l'enthalpie de fusion mesurée de 66 kJ/mol pour le SA. La deuxième est en accord avec celle reportée dans [118] autour de 337 K. Il y est également mentionné que l'enthalpie de cette transition est relativement faible ce qui semble être également le cas ici avec une valeur ajustée de seulement 2.52 kJ/mol. Pour ce qui est de la dernière, sa nature est incertaine. Elle pourrait s'apparenter à celle présentée dans [115] autour de 332 K mais la valeur ajustée ici n'est pas cohérente. Encore une fois, il pourrait s'avérer que cette transition ne soit pas polymorphique comme décrit dans [60].

5.1.3. Discussion

La méthode IRT est une méthode émergente dont l'objectif est de permettre l'estimation rapide de diagrammes de phases. Elle a permis pour de nombreux systèmes binaires de matériaux organiques de restituer des diagrammes approchés en accord avec la littérature et avec des mesures faites en DSC. Sa force est sa capacité à acquérir les données relatives aux changements de phase pour un grand nombre d'échantillons au cours d'une unique expérience rapide. Elle montre possiblement une aptitude à détecter des transitions polymorphiques. Ces transitions sont comparées à celles recensées dans la littérature pour tous les systèmes étudiés. Le bon accord entre les liquidus modélisés et le liquidus obtenu expérimentalement démontre l'apport intéressant de la méthode IRT pour la modélisation thermodynamique d'ESL. La modélisation ESL privilégie l'Equation 4 souvent par manque d'information concernant le polymorphisme. Dans ce cadre, la méthode IRT permet un apport intéressant d'information rendant possible l'utilisation de l'Equation 3.

Pourtant, les valeurs ajustées d'enthalpies de transition ne sont pas toujours cohérentes en comparaison avec celles recensées dans la littérature. Bien que les valeurs permettent l'obtention d'un liquidus en accord avec les données expérimentales, il serait idéal de pouvoir à l'avenir utiliser la modélisation thermodynamique de manière à estimer ces propriétés thermodynamiques souvent manquantes dans la littérature. Le modèle UNIFAC-Dortmund prenant en compte le polymorphisme est particulièrement précis pour les systèmes CA+LA et PA+SA dû à une détection relativement fiable des transitions ainsi qu'au calcul de valeurs ajustées d'enthalpie cohérentes vis-à-vis de la littérature. On notera en outre que les auteurs dans [119] présentent des exemples de courbes DSC pour des matériaux au comportement polymorphique. Il apparaît que, en fonction de l'historique thermique de l'échantillon ainsi que de la nature monotropique ou enantropique du système, certains polymorphes sont plus susceptibles d'apparaître que d'autres et leur représentation sur une courbe DSC peut avoir des aspects très différents. Cela illustre les difficultés associées avec l'identification des transitions polymorphiques et les différents effets que leur présence peut avoir pour de la modélisation ESL. De plus, on peut mentionner que certains travaux récents [120,121] cherchent à améliorer l'interprétation des courbes DSC ce qui souligne encore davantage le challenge que constitue la caractérisation du changement de phase mêmes avec les méthodes standards [122,123].

A partir de la quantité importante de données récoltées *via* la méthode IRT, nous avons obtenu des liquidus simulés en accord avec les données expérimentales validées elles-mêmes par des mesures DSC et des résultats extraits de la littérature. Malgré quelques déviations locales, nous avons obtenu de faibles écarts moyens suggérant que la méthode IRT est suffisamment fiable afin d'obtenir des résultats expérimentaux satisfaisants pour de la modélisation ESL. Bien que des efforts supplémentaires soient requis afin de valider cet aspect, elle semblerait en outre permettre la détection de transitions polymorphiques qui constituent un intérêt majeur en science des matériaux.

5.2. Estimation de chaleur latente de fusion

Le principe de la méthode IRT, comme présenté précédemment consiste à suivre l'évolution d'un signal évoluant de manière quasi-linéaire en fonction de la température. L'Equation 11 traduit son évolution. La méthode IRT consiste ainsi à suivre de manière indirecte la température d'un échantillon situé dans la scène thermique. Elle peut donc s'assimiler à une technique d'Analyse Thermique Différentielle indirecte. Cette méthode, comme la DSC, permet la détermination de propriétés thermiques additionnelles, autres que les températures de transitions. En effet, suite à une calibration rigoureuse, cette dernière pourrait permettre notamment l'estimation d'enthalpies de transition selon la formule décrite en Equation 37.

$$S_c = \frac{m_i \Delta H_i}{\int_{t_1}^{t_2} \Delta T(t) dt} \quad (37)$$

avec S_c un coefficient interpolé à partir d'une calibration faite sur des espèces pures dont l'enthalpie de transition est connue, m_i la masse de l'échantillon, ΔH_i l'enthalpie de transition de l'échantillon, $\Delta T(t)$ la différence de températures entre la consigne et celle de l'échantillon dans le temps et t_1 et t_2 les temps de début et de fin de transition.

Par conséquent, la méthode IRT devrait en théorie permettre l'estimation de cette propriété à condition que les hypothèses faites soient adéquates. L'Equation 37 peut alors se réécrire sous la forme de l'Equation 38 pour illustrer l'obtention d'enthalpies de transition par la méthode IRT.

$$S_c = \frac{m_i \Delta H_i}{\int_{t_1}^{t_2} \left(T_{plaque} - \frac{s(t)}{B} \right) dt} \quad (38)$$

avec B le coefficient directeur figurant dans l'Equation 11, T_{plaque} la température de référence de la plaque et $s(t)$ le signal infrarouge de l'échantillon.

Cette équation suppose une répartition uniforme du signal dans l'ensemble de l'échantillon ce qui n'est vraisemblablement pas le cas.

Plusieurs cas de figure se présentent ainsi :

- i) on considère que le signal d'un échantillon est égal à la moyenne des signaux de chaque pixel le constituant
- ii) on considère la moyenne des intégrales des signaux de chaque pixel traité individuellement

5.2.1. Matériaux et méthodes

Dans cette étude, on cherche à estimer l'enthalpie de fusion des compositions eutectiques de systèmes binaires d'acides gras en se basant sur la méthode IRT. La calibration en enthalpie de la méthode IRT est faite en considérant les espèces pures comme corps de références. Au total, l'enthalpie de 6 compositions eutectiques est estimée : LA+MA, LA+PA,

LA+SA, MA+PA, MA+SA et PA+SA. Les caractéristiques principales des espèces étudiées sont données dans le Tableau 3.

Les échantillons étudiés par la méthode IRT sont dans ce cas disposés dans des creusets en Aluminium de 30 μL de manière à pouvoir précisément mesurer la masse de ceux-ci étant donné qu'il s'agit d'un paramètre essentiel pour l'estimation. A cette différence près, le protocole utilisé reste le même que celui décrit en Section 2. En outre, des mesures DSC sont également faites de manière à déterminer les enthalpies précises des corps ainsi que pour comparer les valeurs estimées avec les valeurs réelles.

L'estimation est faite selon trois configurations. Dans un premier temps (Cas 1), le signal d'un échantillon est considéré comme la moyenne des signaux de chaque pixel. Dans un deuxième cas (Cas 2), une étude préalable est menée afin de déterminer la répartition spatiale du signal au sein de l'échantillon. Comme évoqué précédemment, le signal n'est pas parfaitement homogène comme supposé, en effet la morphologie de la goutte ainsi que sa nature semble avoir une influence. Ainsi pour chaque échantillon, les pixels dont le signal s'éloigne trop de la moyenne des signaux sont éliminés. Le signal est alors considéré comme la moyenne des signaux des pixels restants. Enfin, dans le dernier cas (Cas 3), le même traitement est effectué mais cette fois-ci le signal de chaque pixel est intégré individuellement avant d'être moyenné afin d'identifier une possible différence vis-à-vis du cas précédent.

5.2.2. Résultats

La Figure 65 illustre le signal moyenné d'un échantillon à la composition eutectique du système PA+SA ainsi que l'ensemble des signaux des pixels constituant cet échantillon avec et sans le traitement consistant à supprimer les pixels en bordure de la goutte.

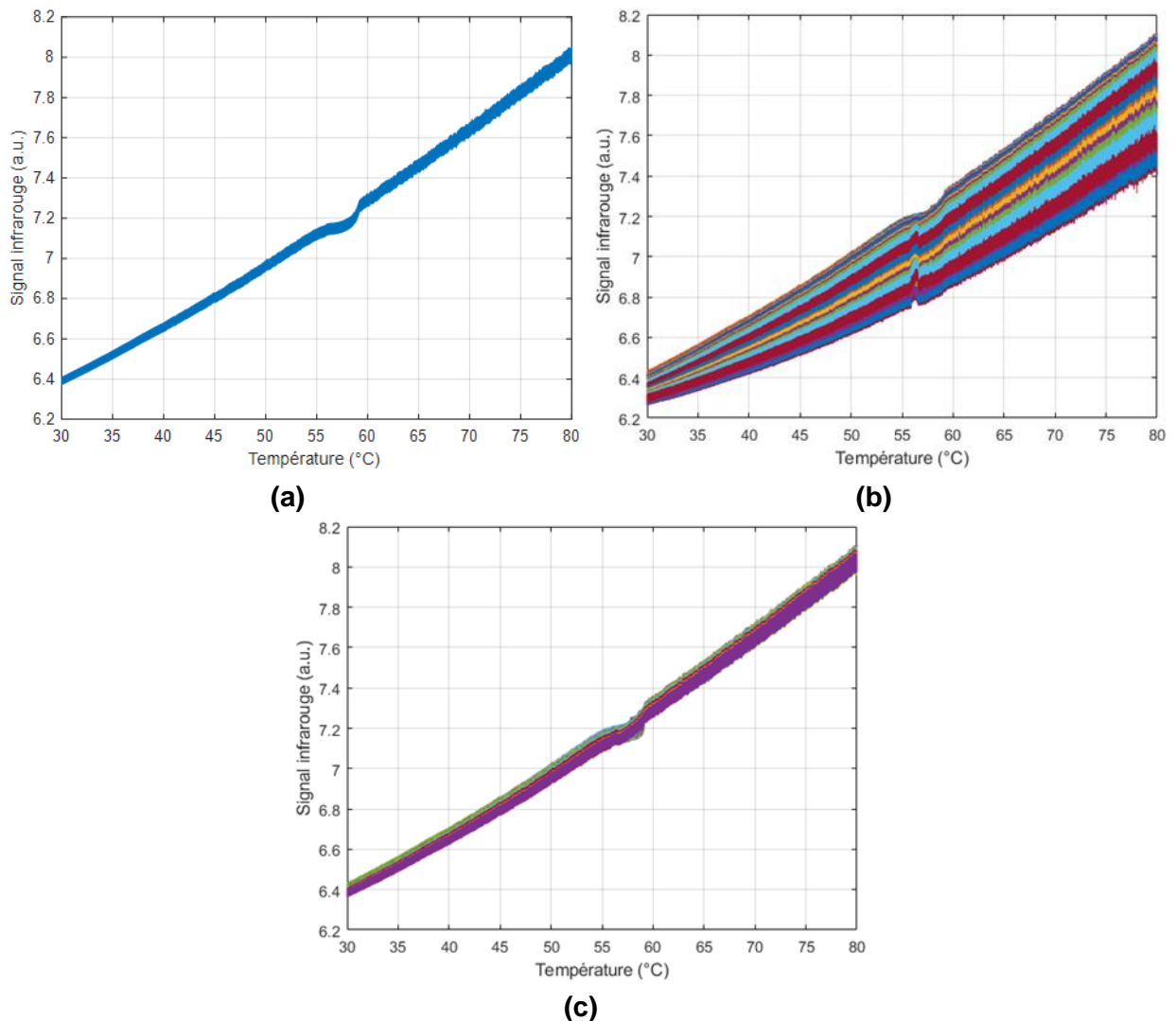


Figure 65 Signal infrarouge d'un échantillon à la composition eutectique du système PA+SA en considérant: (a) la moyenne des signaux des pixels de l'échantillon; (b) les signaux individuels de chaque pixel; (c) le signaux individuels de chaque pixel après suppression des pixels en bordure

La Figure 65a montre un signal moyenné très proche de la représentation de l'évolution de la température d'un échantillon dans le cadre d'Analyse Thermique Différentielle. On observe une tendance linéaire très prononcée qui est un point positif au vu des hypothèses formulées pour la mise en œuvre de la méthode pour l'estimation d'enthalpie de transition.

La Figure 65 montre en outre l'erreur que peut engendrer le moyennage de signaux sans enlever les pixels en bordure. On voit par la comparaison des Figures 65b et 65c que la simple suppression des pixels en bordure concentre de manière importante les signaux autour d'une même tendance qui est celle représentative de la moyenne de signaux comme illustré par la Figure 65a. Ainsi considérer le signal moyenné sans traitement préalable implique la considération de signaux qui peuvent considérablement affecter la qualité des résultats obtenus.

Le Tableau 26 ci-après compile les résultats obtenus pour l'estimation de l'enthalpie des compositions eutectiques de systèmes binaires d'acides gras. On compare les résultats obtenus à ceux obtenus par DSC ainsi qu'à des valeurs extraites de la littérature.

Tableau 26 Comparaison entre les enthalpies de fusion estimée par la méthode IRT et celles obtenues par DSC*

		LA+MA	LA+PA	LA+SA	MA+PA	MA+SA	PA+SA
DSC	ΔH_m	152.57	169.47	177.57	182.09	188.43	201.74
[7,8,87,98]	ΔH_m	142.51- 173.6	145- 169.6	150- 183	160.73- 183.1	162- 182.4	160- 204.7
Cas 1	ΔH_m	157.53	137.93	120.41	196.98	94.20	191.93
	$ \Delta H_{DSC-IRT} $	4.96	31.54	57.16	14.89	94.23	9.81
Cas 2	ΔH_m	170.03	169.59	173.89	207.95	154.50	204.56
	$ \Delta H_{DSC-IRT} $	17.46	0.12	3.68	25.86	33.93	2.82
Cas 3	ΔH_m	164.72	169.60	169.20	206.52	155.06	202.47
	$ \Delta H_{DSC-IRT} $	12.15	0.13	8.37	24.43	33.37	0.73

* Les enthalpies sont exprimées en J/g

Il est ainsi possible d'observer que dans le premier cas, des écarts importants sont mesurés entre les estimations d'enthalpies et celles mesurées par DSC. Un écart relatif moyen de 19.52% est calculé pour les 6 compositions avec une déviation standard par rapport à l'écart moyen absolu de 31.49 J/g. Comme évoqué, simplement moyenner les signaux de la totalité des pixels, entraîne l'inclusion des pixels en bordure qui présentent un comportement relativement différent de ceux du reste de l'échantillon. Si l'on supprime ces derniers, les résultats sont beaucoup plus satisfaisants. Un écart relatif moyen de seulement 7.87% est mesuré pour une déviation standard de 12.74 J/g. Compte tenu de la disparité des enthalpies que l'on peut retrouver, ces estimations apparaissent relativement bonnes. Dans le dernier cas d'étude, l'écart relatif moyen est quant à lui évalué à 7.37% pour une déviation standard de 12.14 J/g. Si les meilleurs résultats ont été obtenus dans ce cas, le gain de précision dans l'estimation n'est pas conséquent si l'on considère la différence de temps de traitement. En effet, ce dernier cas impose l'intégration séparée du signal de chaque pixel avant de faire la moyenne ce qui augmente considérablement le coût de calcul car les échantillons peuvent être constitués de plusieurs centaines de pixels.

5.2.3. Discussion

Bien que les estimations obtenues soient encourageantes pour une possible application de la méthode IRT pour l'estimation d'enthalpie de fusion, ces résultats sont néanmoins à nuancer. D'une part, nous ne considérons ici que des compositions eutectiques d'acides gras qui sont des espèces très similaires. D'autre part, dans le cas présent les signaux obtenus étaient caractérisés par une linéarité convenable et adaptée aux conditions d'utilisation de la méthode. En effet, une température exploitable doit pouvoir être récupérée à partir du signal infrarouge brut enregistré. De plus le coefficient B intervenant dans l'Equation 11 varie en fonction de l'émissivité et de la géométrie d'observation. Ainsi, non seulement celui-ci dépend du matériau observé mais également des conditions opératoires dans une moindre mesure. Le fait de ne considérer que des espèces de natures semblables

est d'ailleurs une des recommandations d'utilisation dans le cadre de l'Analyse Thermique Différentielle. Si l'on se base sur une calibration des coefficients S à partir des acides gras purs et que l'on cherche cette fois à estimer l'enthalpie d'alcools gras comme le 1-Tetradecanol, 1-Hexadecanol et 1-Octadecanol, on obtient des écarts relatifs qui peuvent atteindre jusqu'à 50% ce qui illustre bien la sensibilité d'une telle méthode.

Des efforts sont donc attendus afin de s'affranchir de cette dépendance au matériau afin de pouvoir étendre le domaine d'applicabilité de la méthode d'estimation d'enthalpie par IRT ainsi que de la fiabiliser.

5.3. Estimation du diagramme de phases de systèmes ternaires

L'estimation de diagrammes de phases par la méthode IRT s'est limitée jusqu'ici à l'étude de systèmes binaires. La méthode s'est montrée dans tous les cas particulièrement efficace et parvient à considérablement réduire le temps nécessaire à l'obtention d'un diagramme préliminaire. Bien que très importants, les besoins en temps pour l'établissement de diagrammes de phases par les techniques standards sont dérisoires en comparaison avec les systèmes ternaires. En effet, à chaque ajout d'un composant à un système, le nombre de compositions possiblement étudiables augmente de manière considérable. La méthode IRT apparaît alors encore une fois tout indiquée dans le cadre d'applications aux contraintes de temps exigeantes et nécessitant l'étude de systèmes multi-composants autres que binaires.

5.3.1. Matériaux et méthodes

Dans ce cadre, la possible application de la méthode IRT pour l'estimation d'un diagramme de phases d'un système ternaire est évaluée. Le système ternaire étudié est un système d'acides gras comprenant l'Acide laurique, l'Acide myristique et l'Acide palmitique. Les caractéristiques essentielles des espèces pures en question sont données dans le Tableau 3.

Un total de 174 compositions est étudié pour ce système par le biais de la méthode IRT. La préparation des échantillons et le protocole expérimental sont identiques à ceux décrits en Sous-Section 2.2. Les résultats IRT sont complétés par des mesures DSC afin de vérifier l'adéquation des mesures faites avec une technique standard reconnue. La zone du diagramme de phases ternaire contenant supposément la composition eutectique est également raffinée par DSC afin d'identifier la composition réelle.

5.3.2. Résultats

La Figure 66 présente le liquidus du diagramme de phases ternaire obtenu par la méthode IRT pour le système Acide laurique + Acide myristique + Acide palmitique.

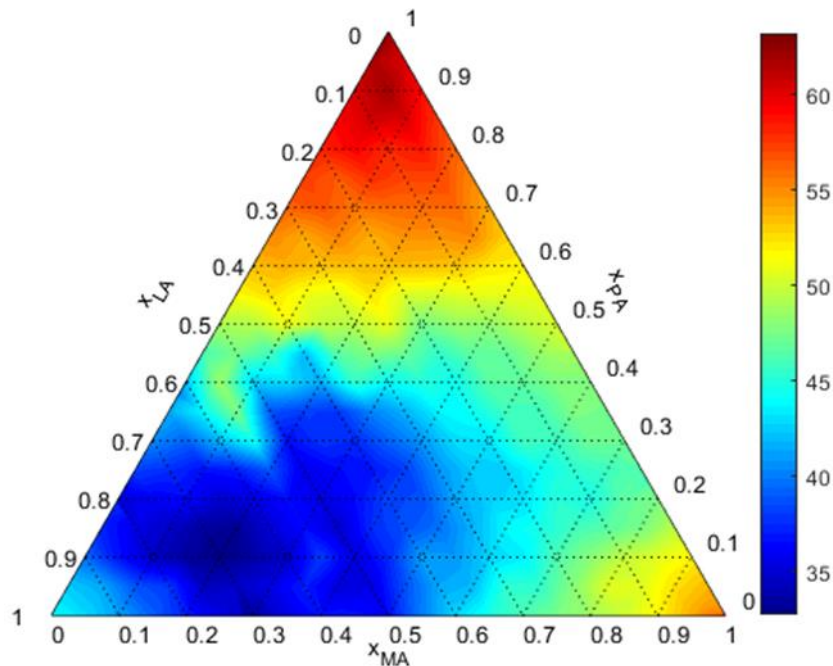


Figure 66 Liquidus obtenu par la méthode IRT pour le système ternaire LA+MA+PA (la barre de couleur traduit la température du liquidus en °C)

La cartographie du liquidus obtenu par le biais de la méthode IRT pour ce système apparaît cohérente. L'évolution de la température se fait de manière relativement continue si l'on considère que celle-ci évolue de la même manière que pour les systèmes binaires. On identifie seulement une zone autour de la composition 55mol%LA + 10mol%MA + 35mol%PA qui apparaît dévier de l'évolution attendue. Au vu de la Figure 44, la zone de la composition eutectique se situerait autour de la composition 70mol%LA + 20mol%MA + 10mol%PA. La composition eutectique déterminée dans [98] situe celle-ci à 67.13mol%LA + 22.83mol%MA + 10.05mol%PA ce qui est consistant vis-à-vis de nos observations.

La Figure 67 montre les valeurs expérimentales du liquidus obtenues par DSC superposées au liquidus obtenu par IRT.

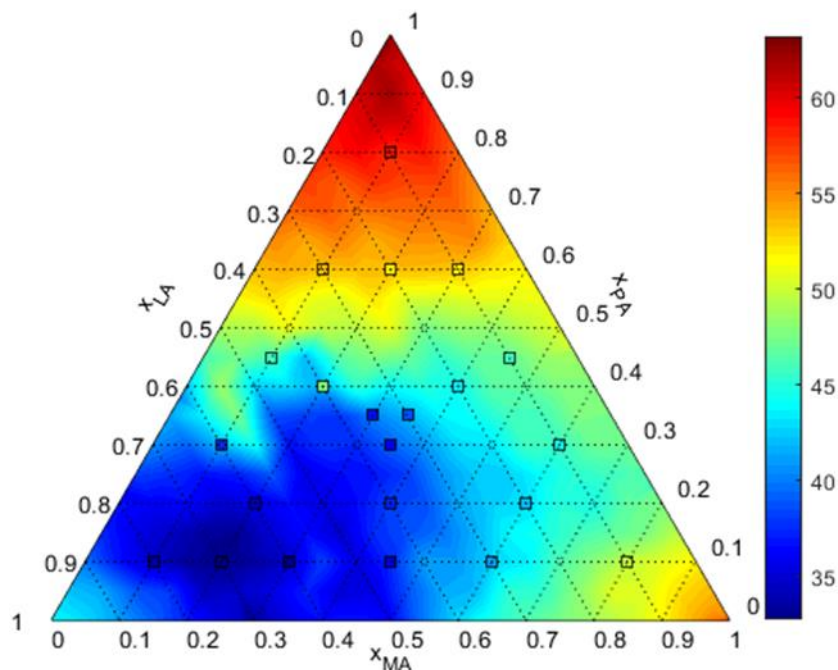


Figure 67 Mesures DSC pour la description du liquidus, superposées à celui obtenu par la méthode IRT (la barre de couleur traduit la température du liquidus en °C)

On observe que les mesures DSC sont globalement en accord avec les résultats obtenus par la méthode IRT. Comme supposé précédemment, le principal écart se retrouve pour la composition évoquée dont la température du liquidus apparaît légèrement déviée en comparaison avec l'évolution attendue. Le raffinement de la zone eutectique donne une composition au pourcent près de 67mol%LA + 23mol%MA + 10mol%PA ce qui est consistant avec les résultats obtenus dans [98].

5.3.3. Discussion

La méthode IRT est parvenue à obtenir un diagramme de phases ternaire cohérent avec les mesures expérimentales faites en DSC. La composition a été estimée expérimentalement avec succès en seulement quelques expériences de moins de 2 heures là où l'utilisation de techniques standards aurait requis plusieurs semaines. On remarque notamment que la littérature ne s'aventure que très peu dans la détermination expérimentale des équilibres de phases de systèmes autres que binaires. On retrouve comme c'est le cas dans [98], l'utilisation de techniques de modélisations afin de prédire par exemple la composition eutectique. Dans [98], la composition eutectique prédite était de 58.69mol%LA + 28.68mol%MA + 12.63mol%PA. Celle-ci est relativement éloignée de la composition réelle et même à partir de cette première approche, un grand nombre de mesures expérimentales seront nécessaires avant de retrouver la composition eutectique correcte.

5.4. Limites et perspectives

5.4.1. Détection de transitions de phases dans un alliage métallique

La métallurgie est un domaine très en vue en science des matériaux. L'étude et le développement de nouveaux alliages est notamment un sujet de recherche important pour lequel il est évident que la méthode IRT pourrait se montrer avantageuse. Son applicabilité reste pourtant à démontrer pour des alliages métalliques compte tenu du fait que celle-ci a jusqu'ici uniquement été appliquée à des systèmes organiques.

5.4.1.1. *Matériaux et méthodes*

Dans ce cadre, la méthode IRT est appliquée à deux échantillons métalliques. Le premier échantillon est du Gallium pur et le deuxième est un mélange de Gallium-Indium. La composition du mélange est 45.13mol%Gallium et 54.87mol%Indium. Le but n'est pas ici d'établir le diagramme de phases complet de ce système mais de prouver que la détection de transitions est réalisable par IRT pour les alliages métalliques. Ainsi la composition préparée est arbitraire. Elle a été choisie de manière à ce qu'elle présente une transition eutectique et une transition liquidus dans une plage de températures sur laquelle la méthode IRT a déjà fait ses preuves selon les résultats compilés dans [124] pour ce système. Les matériaux purs utilisés ont une pureté supérieure à 99.999% et sont également ceux qui ont été utilisés pour la calibration du DSC comme décrit en Sous-Section 2.4. En complément un essai DSC est mené sur l'échantillon de mélange entre 20 et 90 °C.

5.4.1.2. *Résultats*

La Figure 68 présente les fonctions propres obtenues après l'expérience IRT pour le mélange Gallium-Indium.

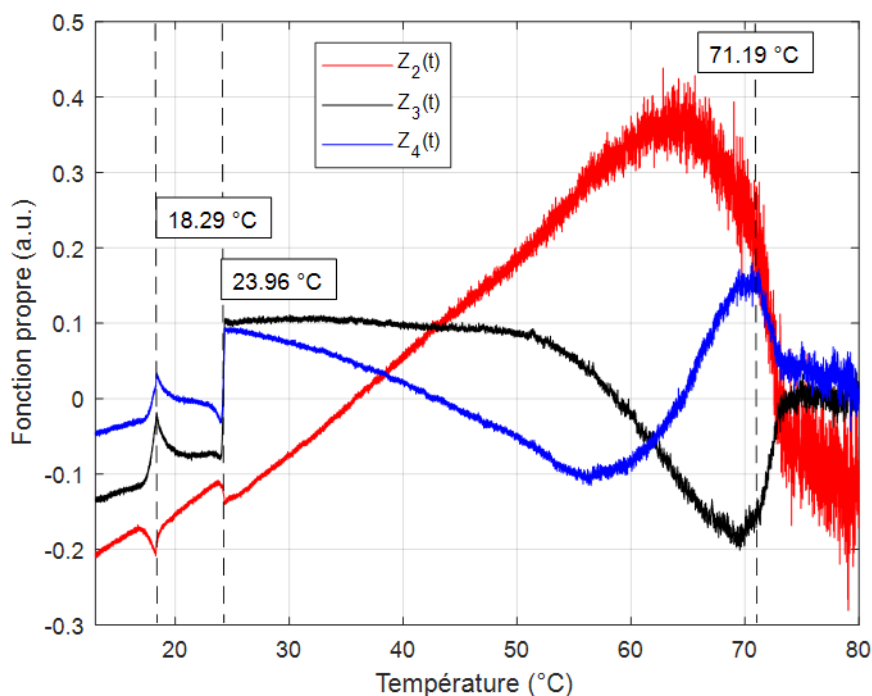


Figure 68 Fonctions propres d'un échantillon de mélange Gallium-Indium

On remarque ainsi que trois transitions sont détectées avec la méthode IRT, une à 18.29 °C, une à 23.96 °C et une autour de 71.19 °C. Le système Gallium-Indium et son diagramme de phases ont été étudiés à maintes reprises. Les résultats disponibles dans la littérature sont compilés dans [124]. Pour tous les mélanges de ce système, une transition eutectique est établie autour de 15.3 °C. Ainsi la première détectée autour de 18 °C paraît être une approche relativement correcte de cette dernière. La transition détectée vers 23.96 °C n'est quant à elle reportée nulle part. Une mesure DSC positionne la dernière transition à 72.32 °C ce qui est relativement proche de celle détectée par IRT. Pour un échantillon de 55mol%Indium, [124] reporte une température de liquidus de 70.8 °C. La valeur obtenue par IRT se situe ainsi entre la valeur DSC et celle reportée dans la littérature.

La Figure 69 ci-après présente les fonctions propres obtenues par IRT pour un échantillon de Gallium pur.

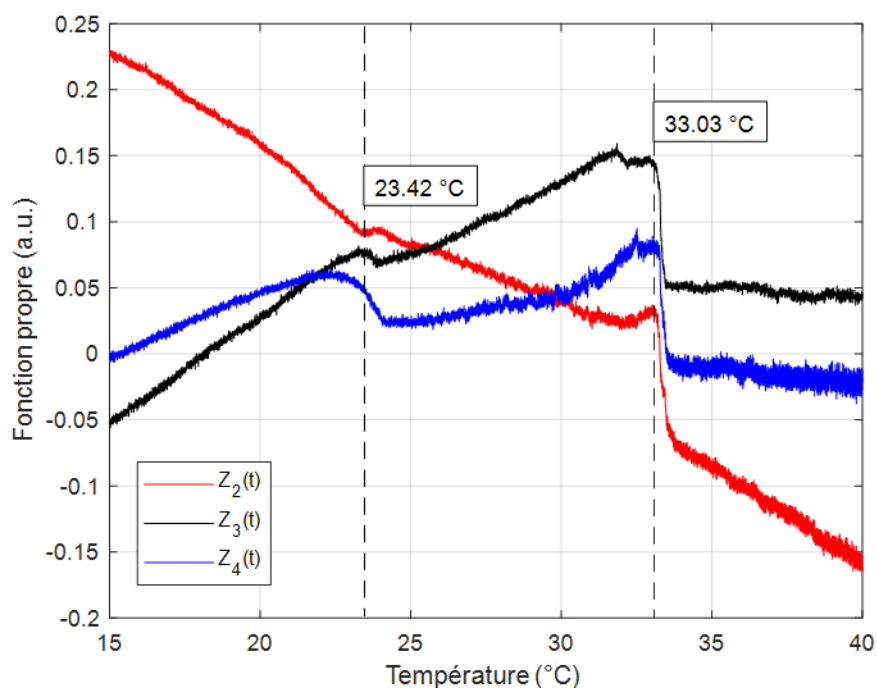


Figure 69 Fonctions propres d'un échantillon de Gallium pur

Deux transitions sont ici détectées, une à 23.42 °C et une à 33.03 °C. On remarque que la première est très proche d'une transition détectée dans le mélange précédent et inexplicquée au vu de la littérature. Etant donné qu'il s'agit ici d'un échantillon pur, la présence de cette variation suggère l'occurrence d'un évènement lors de l'expérience ayant entraîné cette fluctuation. Comme évoqué en Sous-Section 2.2, le dispositif expérimental comprend un système de chauffe-refroidissement permettant d'atteindre des températures aussi basses que 0 °C. Jusqu'à présent il n'avait pas été nécessaire de descendre à cette limite, mais, la transition eutectique reportée dans la littérature se produisant autour de 15 °C, il a été choisi dans ce cas de commencer l'expérience à 5 °C. A cette température il a pu être remarqué que des microgouttelettes d'eau condensaient sur la plaque support ainsi que sur les échantillons solides. A la fin de l'expérience les traces de condensation sont absentes et suggèrent que dans le cadre de l'expérience, l'évaporation totale de l'eau puisse être détectable dans les fonctions propres. La température de fusion du Gallium pur se situe autour de 30 °C. La méthode IRT permet la détection d'une transition à 33.03 °C qui peut être considérée comme une approche acceptable pour une première mise en œuvre de la méthode IRT à des alliages métalliques.

5.4.1.3. Discussion

En comparaison avec les matériaux organiques, les matériaux métalliques sont plus difficiles à mettre en œuvre et à manipuler. Dans le contexte de leur étude avec la méthode IRT, on note d'ailleurs que ceux-ci sont généralement sujets à l'oxydation. Ainsi lors de la préparation des échantillons et lors de la fusion, une couche solide d'oxyde est constamment présente à la surface de la goutte ce qui a deux effets prédominants. Tout d'abord, un gradient de température supplémentaire peut se former d'une part à cause de cette couche à l'interface et d'autre part parce que la résistance thermique de contact est plus élevée entre les métaux. De plus, le signal infrarouge émis par chaque pixel va être impacté par le fait

qu'aucun changement de phase ne va s'opérer à l'interface mais que celui-ci va s'opérer au sein de l'échantillon. Ce phénomène pouvait être source d'inquiétude mais les transitions semblent avoir été détectées avec succès. Ainsi la sensibilité de la caméra infrarouge est suffisante pour détecter une variation de flux radiatif issue d'un changement de phase s'effectuant dans l'épaisseur d'un matériau.

5.4.2.Applications aux sels hydratés

Une autre classe de matériaux inorganiques sont les sels hydratés. Ceux-ci constituent des classes de matériaux très intéressantes pour le stockage d'énergie thermique de par leurs densités énergétiques élevées. Dans [125], une composition eutectique du système binaire de sels hydratés $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ est présentée. Celle-ci est caractérisée par une forte chaleur latente de fusion, une température de fusion adaptée pour une application dans le bâtiment et a la particularité de présenter un faible degré de surfusion. Ce dernier point est notamment particulièrement intéressant car la plupart des sels hydratés sont fortement sujets à la surfusion. Vu l'intérêt présenté par ce système, il a été cherché à établir son diagramme de phases par le biais de la méthode IRT.

La Figure 70 montre un exemple représentatif des fonctions propres obtenues pour chacun des échantillons testés.

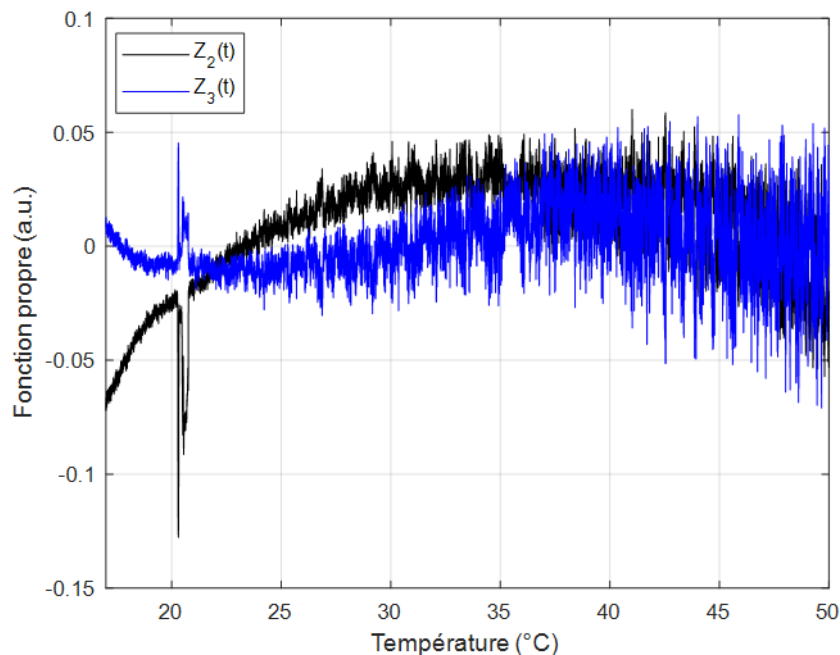


Figure 70 Fonctions propres d'un échantillon du système binaire $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

Ainsi pour tous les échantillons testés, on retrouve un pic dans les fonctions propres légèrement au-delà de 20 °C. Cette variation ne correspond à aucune transition décrite dans [125] et s'apparente plus probablement à un événement survenant dans le cadre de l'expérience. D'un point de vue purement observationnel, on remarque qu'au cours de

l'expérience et de la chauffe des échantillons ceux-ci semblent passer rapidement de l'état de goutte à celui de poudre ne serait-ce que dans le cadre de la dépose des échantillons sur la plaque support. Ainsi, si les échantillons disposés sur la plaque sont dénaturés, alors aucune variation dans le signal infrarouge ne sera observée pour aucun des échantillons. Dans cette situation, le traitement SVD va accentuer une perturbation extérieure qui n'est pas liée au changement de phase. Dans le cadre de la méthode IRT, le contrôle en température nécessite systématiquement quelques minutes afin de stabiliser le rythme de montée en température. On élimine souvent par conséquent les premières minutes de l'expérience afin de ne pas tenir compte de cette instabilité dans la SVD. Ici, la montée en température est commencée à 15 °C et donc il est probable que ce pic soit attribué à une instabilité dans la cadence de chauffe présente au début de l'expérience.

La déshydratation et la séparation de phases est un problème récurrent des sels hydratés qui limite grandement leur mise en œuvre [11]. Ils nécessitent par conséquent l'ajout de liants ou nécessitent des précautions d'emploi afin de caractériser leurs propriétés [126].

Cet exemple illustre notamment le besoin à venir de proposer un dispositif expérimental adaptable en fonction des matériaux à tester. On retrouve par exemple en DSC diverses configurations et types de creusets (matériaux, volume, ouvert/fermé) en fonction des applications. La méthode IRT sera donc amenée à évoluer afin d'étendre son domaine d'applicabilité.

Conclusion

La méthode IRT a été appliquée pour l'établissement du diagramme de phases de systèmes binaires organiques de complexité croissante en une seule expérience de moins de deux heures. Dans tous les cas étudiés, les diagrammes approchés obtenus par thermographie infrarouge ont été validés par des mesures effectuées par DSC ainsi que par des résultats extraits de la littérature obtenus à partir de diverses techniques standards. Un modèle thermodynamique a également été utilisé pour restituer le liquidus obtenu expérimentalement par IRT. La qualité de l'approche obtenue est évaluée en se basant sur la précision de détermination de la composition eutectique et de la température de fusion de cette composition. Pour tous les systèmes étudiés, les résultats sont compris dans les plages de compositions et températures retrouvées dans la littérature et sont en accord avec les mesures DSC.

Une série d'expériences a été menée afin d'évaluer l'influence des conditions opératoires sur la qualité des résultats de la méthode IRT. Celles-ci ont permis d'explorer des pistes d'amélioration afin d'augmenter la précision de la détection des transitions de phases tout en limitant ses exigences économiques et temporelles. Il a été possible de : i) identifier une taille de goutte satisfaisante pour obtenir des résultats optimaux dans ce contexte d'utilisation de la méthode IRT ; ii) évaluer l'influence de l'émissivité de la plaque supportant les échantillons sur la précision de la détection ainsi que sur les traitements associés à la méthode ; iii) valider l'applicabilité de la méthode avec une caméra infrarouge d'entrée de gamme ; iv) déterminer l'impact de la vitesse de chauffe et de la fréquence d'acquisition afin d'optimiser le temps d'expérimentation et nécessaire au traitement ; v) évaluer l'influence de la morphologie de l'échantillon afin d'identifier une forme prodiguant des résultats optimaux.

La méthode étant relativement nouvelle et extrêmement prometteuse, des applications potentielles ont été identifiées et investiguées. Des transitions détectées par la méthode IRT et non-validées par mesures DSC sont comparées à des transitions polymorphiques recensées dans la littérature. Leurs données sont incorporées à un modèle thermodynamique en vue d'estimer leur enthalpie de transition. Plus d'essais devront être réalisés, mais les valeurs obtenues sont partiellement en accord avec la littérature et indiquent que la méthode IRT pourrait être intéressante pour des applications en modélisation d'équilibre ainsi que pour prédire les valeurs d'enthalpie de transitions polymorphiques. Une manière d'estimer les enthalpies de fusion est également explorée par analogie avec la technique de DTA. Les résultats obtenus sont encourageants et suggèrent que comme pour la DSC la détermination de l'enthalpie de fusion est réalisable en plus de celle de la température de fusion. L'application de la méthode IRT avait jusqu'ici été limitée à l'étude de systèmes de matériaux organiques. On étudie ici son applicabilité à des systèmes métalliques et des sels hydratés. Les données récupérées indiquent que les diagrammes de phases de systèmes métalliques pourraient être approchés par la méthode IRT. En revanche, pour les sels hydratés, l'obtention d'un diagramme de phases n'a pas été rendu possible suggérant que des mesures devront être prises afin de s'adapter à ce genre de systèmes. Un essai a également été réalisé afin d'étudier l'applicabilité de la méthode IRT pour établir le diagramme de phases d'un système ternaire d'acide gras. Compte tenu du fait que l'ajout d'un constituant dans le système augmente grandement le nombre de compositions étudiables, les résultats obtenus ont été très positifs. Il a en effet été possible

d'obtenir un diagramme approché en accord avec des mesures DSC et la détermination d'une composition eutectique cohérente vis-à-vis de la littérature et des résultats DSC.

Une avancée a ainsi été faite vers l'application de la méthode IRT dans un contexte industriel. Son applicabilité pour les diagrammes de phases de système organiques de complexité avancée a été démontrée et des pistes d'amélioration et d'optimisation ont été trouvées. L'étude de l'influence des conditions opératoires est à poursuivre afin d'améliorer davantage la méthode. En outre, d'autres classes de matériaux doivent être testées ainsi que des plages de températures différentes afin d'élargir son domaine d'applicabilité et de continuer à explorer ses limites.

Bibliographie

- [1] Campbell FC. Phase Diagrams: Understanding the Basics. ASM International; 2012.
- [2] Sarge SM, Höhne G, Hemminger W. Calorimetry: fundamentals, instrumentation and applications. 2014.
- [3] Höhne GWH, Hemminger W, Flammersheim H-J. Differential Scanning Calorimetry: An Introduction for Practitioners. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag; 1996.
- [4] Palomo Del Barrio E, Cadoret R, Daranlot J, Achchaq F. Infrared thermography method for fast estimation of phase diagrams. *Thermochim Acta* 2016;625:9–19. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2015.12.010>.
- [5] Palomo Del Barrio E, Cadoret R, Daranlot J, Achchaq F. New sugar alcohols mixtures for long-term thermal energy storage applications at temperatures between 70°C and 100°C. *Sol Energy Mater Sol Cells* 2016;155:454–68. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2016.06.048>.
- [6] Zalba B, Marín JM, Cabeza LF, Mehling H. Review on thermal energy storage with phase change: materials, heat transfer analysis and applications. *Appl Therm Eng* 2003;23:251–83. [https://doi.org/10.1016/S1359-4311\(02\)00192-8](https://doi.org/10.1016/S1359-4311(02)00192-8).
- [7] Kenisarin MM. Thermophysical properties of some organic phase change materials for latent heat storage. A review. *Sol Energy* 2014;107:553–75. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2014.05.001>.
- [8] Pielichowska K, Pielichowski K. Phase change materials for thermal energy storage. *Prog Mater Sci* 2014;65:67–123. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2014.03.005>.
- [9] Abhat A. Low temperature latent heat thermal energy storage: Heat storage materials. *Sol Energy* 1983;30:313–32. [https://doi.org/10.1016/0038-092X\(83\)90186-X](https://doi.org/10.1016/0038-092X(83)90186-X).
- [10] Kenisarin M, Mahkamov K. Solar energy storage using phase change materials. *Renew Sustain Energy Rev* 2007;11:1913–65. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2006.05.005>.
- [11] Kenisarin M, Mahkamov K. Salt hydrates as latent heat storage materials: Thermophysical properties and costs. *Sol Energy Mater Sol Cells* 2016;145:255–86. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2015.10.029>.
- [12] Sharma A, Tyagi VV, Chen CR, Buddhi D. Review on thermal energy storage with phase change materials and applications. *Renew Sustain Energy Rev* 2009;13:318–45. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2007.10.005>.
- [13] Sharma RK, Ganesan P, Tyagi VV, Metselaar HSC, Sandaran SC. Developments in organic solid–liquid phase change materials and their applications in thermal energy storage. *Energy Convers Manag* 2015;95:193–228. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2015.01.084>.
- [14] Sarier N, Onder E. Organic phase change materials and their textile applications: An overview. *Thermochim Acta* 2012;540:7–60. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2012.04.013>.
- [15] Jankowski NR, McCluskey FP. A review of phase change materials for vehicle component thermal buffering. *Appl Energy* 2014;113:1525–61. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.08.026>.
- [16] Jamekhorshid A, Sadrameli SM. Application of Phase Change Materials (PCMs) in Maintaining Comfort Temperature inside an Automobile, 2012.
- [17] OECD-FAO Agricultural Outlook 2018-2027 | FAO | Food and Agriculture Organization of the United Nations n.d. <http://www.fao.org/publications/oecd-fao-agricultural-outlook/2018-2027/en/> (accessed July 12, 2019).
- [18] Itd R and M. Oleochemical Fatty Acids - Global Market Outlook (2017-2026) n.d. <https://www.researchandmarkets.com/reports/4613556/oleochemical-fatty-acids-global-market-outlook> (accessed June 25, 2019).
- [19] Maximo GJ, Costa MC, Coutinho JAP, Meirelles AJA. Trends and demands in the solid–liquid equilibrium of lipidic mixtures. *RSC Adv* 2014;4:31840–50. <https://doi.org/10.1039/C4RA02715A>.

- [20] Shao X-F, Wang C, Yang Y-J, Feng B, Zhu Z-Q, Wang W-J, et al. Screening of sugar alcohols and their binary eutectic mixtures as phase change materials for low-to-medium temperature latent heat storage. (I): Non-isothermal melting and crystallization behaviors. *Energy* 2018;160:1078–90. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2018.07.081>.
- [21] Shao X-F, Yang S, Wang C, Yang Y-J, Wang W-J, Zeng Y, et al. Screening of sugar alcohols and their binary eutectic mixtures as phase change materials for low-to-medium temperature thermal energy storage. (II): Isothermal melting and crystallization behaviors. *Energy* 2019;180:572–83. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.05.109>.
- [22] Donath I, Wels M, Schmidt P. PCM-Screening: Thermodynamic modeling and experimental methods, Kalorimetrietage, Braunschweig: 2019.
- [23] Maldonado JM, Fullana-Puig M, Martín M, Solé A, Fernández ÁG, De Gracia A, et al. Phase Change Material Selection for Thermal Energy Storage at High Temperature Range between 210 °C and 270 °C. *Energies* 2018;11:861. <https://doi.org/10.3390/en11040861>.
- [24] Methods for Phase Diagram Determination. Elsevier; 2007. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-044629-5.X5000-9>.
- [25] Xie J, Li Y, Wang W, Pan S, Cui N, Liu J. Comments on Thermal Physical Properties Testing Methods of Phase Change Materials. *Adv Mech Eng* 2013;5:695762. <https://doi.org/10.1155/2013/695762>.
- [26] Kroupa A. Modelling of phase diagrams and thermodynamic properties using Calphad method – Development of thermodynamic databases. *Comput Mater Sci* 2013;66:3–13. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2012.02.003>.
- [27] Yang K, Zhu N, Chang C, Wang D, Yang S, Ma S. A methodological concept for phase change material selection based on multi-criteria decision making (MCDM): A case study. *Energy* 2018;165:1085–96. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2018.10.022>.
- [28] Hoshi A, Mills DR, Bittar A, Saitoh TS. Screening of high melting point phase change materials (PCM) in solar thermal concentrating technology based on CLFR. *Sol Energy* 2005;79:332–9. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2004.04.023>.
- [29] Lewis RNAH, McElhaney RN. Fourier transform infrared spectroscopy in the study of lipid phase transitions in model and biological membranes: practical considerations. *Methods Mol Biol Clifton NJ* 2007;400:207–26. https://doi.org/10.1007/978-1-59745-519-0_14.
- [30] Kodama M, Hashigami H, Seki S. Static and dynamic calorimetric studies on the three kinds of phase transition in the systems of l- and dl-dipalmitoylphosphatidylcholine/water. *Biochim Biophys Acta BBA - Biomembr* 1985;814:300–6. [https://doi.org/10.1016/0005-2736\(85\)90448-1](https://doi.org/10.1016/0005-2736(85)90448-1).
- [31] Han Y, Ling S, Qi Z, Shao Z, Chen X. Application of far-infrared spectroscopy to the structural identification of protein materials. *Phys Chem Chem Phys* 2018;20:11643–8. <https://doi.org/10.1039/C8CP00802G>.
- [32] Coates J. Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach. *Encycl. Anal. Chem., American Cancer Society*; 2006. <https://doi.org/10.1002/9780470027318.a5606>.
- [33] Zheng W, Kaiser RI. An infrared spectroscopy study of the phase transition in solid ammonia. *Chem Phys Lett* 2007;440:229–34. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2007.04.070>.
- [34] Methods of Calorimetry. *Calorimetry*, John Wiley & Sons, Ltd; 2014, p. 9–18. <https://doi.org/10.1002/9783527649365.ch01>.
- [35] Wadsö I. Chapter 10 Calorimetric techniques. In: Bittar EE, Bittar N, editors. *Princ. Med. Biol.*, vol. 4, Elsevier; 1996, p. 271–301. [https://doi.org/10.1016/S1569-2582\(96\)80064-X](https://doi.org/10.1016/S1569-2582(96)80064-X).
- [36] Boettinger WJ, Kattner UR, Moon K-W, Perepezko J. NIST Recommended Practice Guide: DTA and Heat-Flux DSC Measurements of Alloy Melting and Freezing | NIST. *Methods Phase Diagr Determ* 2006.

- [37] Julian F, Gill, Johnson PS. Analytical Calorimetry. Springer Science & Business Media; 2012.
- [38] Johnson RC, Ivansons V. Multiple Sample Differential Scanning Calorimetry. In: Johnson JF, Gill PS, editors. Anal. Calorim. Vol. 5, Boston, MA: Springer US; 1984, p. 133–41. https://doi.org/10.1007/978-1-4613-2699-1_12.
- [39] Solé A, Miró L, Barreneche C, Martorell I, Cabeza LF. Review of the T-history method to determine thermophysical properties of phase change materials (PCM). *Renew Sustain Energy Rev* 2013;26:425–36. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.05.066>.
- [40] Rycerz L. Practical remarks concerning phase diagrams determination on the basis of differential scanning calorimetry measurements. *J Therm Anal Calorim* 2013;113:231–8. <https://doi.org/10.1007/s10973-013-3097-0>.
- [41] Solid–Liquid Equilibria. Chem. Thermodyn. Process Simul., John Wiley & Sons, Ltd; 2019, p. 389–419. <https://doi.org/10.1002/9783527809479.ch8>.
- [42] Li J, Sundman B, Winkelman JGM, Vakis AI, Picchioni F. Implementation of the UNIQUAC model in the OpenCalphad software. *Fluid Phase Equilibria* 2020;507:112398. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2019.112398>.
- [43] Kattner UR. THE CALPHAD METHOD AND ITS ROLE IN MATERIAL AND PROCESS DEVELOPMENT. *Tecnol Em Metal Mater E Mineracao* 2016;13:3–15. <https://doi.org/10.4322/2176-1523.1059>.
- [44] Du CB, Han S, Meng L, Xu J, Wang J, Zhao HK. Determination and modeling of solid–liquid equilibrium for ternary system of 3,4-dichloronitrobenzene + 2,3-dichloronitrobenzene + methanol. *Fluid Phase Equilibria* 2016;410:31–6. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2015.10.043>.
- [45] Morimi J, Nakanishi K. Use of the Wilson equation to calculate solid-liquid phase equilibria in binary and ternary systems. *Fluid Phase Equilibria* 1977;1:153–60. [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(77\)85004-8](https://doi.org/10.1016/0378-3812(77)85004-8).
- [46] Thermo-Calc Software - Computational Materials Engineering. <https://www.thermocalc.com/> (accessed February 24, 2020).
- [47] FactSage. <http://www.factsage.com/> (accessed February 24, 2020).
- [48] Pandat. <https://computherm.com/> (accessed February 24, 2020).
- [49] Saunders N, Miodownik AP. CALPHAD (Calculation of Phase Diagrams): A Comprehensive Guide. Elsevier; 1998.
- [50] Prausnitz JM, Lichtenthaler RN, Azevedo EG de. Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria. Pearson Education; 1998.
- [51] Slaughter DW, Doherty MF. Calculation of solid-liquid equilibrium and crystallization paths for melt crystallization processes. *Chem Eng Sci* 1995;50:1679–94. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(95\)00010-3](https://doi.org/10.1016/0009-2509(95)00010-3).
- [52] Gmehling JG, Anderson TF, Prausnitz JM. Solid-Liquid Equilibria Using UNIFAC. *Ind Eng Chem Fundam* 1978;17:269–73. <https://doi.org/10.1021/i160068a008>.
- [53] Maximo GJ, Costa MC, Meirelles AJA. The Crystal-T algorithm: a new approach to calculate the SLE of lipidic mixtures presenting solid solutions. *Phys Chem Chem Phys* 2014;16:16740–54. <https://doi.org/10.1039/C4CP01529K>.
- [54] Loschen C, Klamt A. Solubility prediction, solvate and cocrystal screening as tools for rational crystal engineering: Solubility prediction, solvate and cocrystal screening. *J Pharm Pharmacol* 2015;67:803–11. <https://doi.org/10.1111/jphp.12376>.
- [55] Mullins E, Liu YA, Ghaderi A, Fast SD. Sigma Profile Database for Predicting Solid Solubility in Pure and Mixed Solvent Mixtures for Organic Pharmacological Compounds with COSMO-Based Thermodynamic Methods. *Ind Eng Chem Res* 2008;47:1707–25. <https://doi.org/10.1021/ie0711022>.
- [56] Maximo GJ, Carareto NDD, Costa MC, dos Santos AO, Cardoso LP, Krähenbühl MA, et al. On the solid–liquid equilibrium of binary mixtures of fatty alcohols and fatty acids. *Fluid Phase Equilibria* 2014;366:88–98. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2014.01.004>.
- [57] Maximo GJ, Aquino RT, Meirelles AJA, Krähenbühl MA, Costa MC. Enhancing the description of SSLE data for binary and ternary fatty mixtures. *Fluid Phase Equilibria* 2016;426:119–30. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2016.01.011>.

- [58] Rocha SA, Guirardello R. An approach to calculate solid–liquid phase equilibrium for binary mixtures. *Fluid Phase Equilibria* 2009;281:12–21. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2009.03.020>.
- [59] Costa MC, Rolemberg MP, Meirelles AJA, Coutinho JAP, Krähenbühl MA. The solid–liquid phase diagrams of binary mixtures of even saturated fatty acids differing by six carbon atoms. *Thermochim Acta* 2009;496:30–7. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2009.06.018>.
- [60] Costa MC, Sardo M, Rolemberg MP, Coutinho JAP, Meirelles AJA, Ribeiro-Claro P, et al. The solid–liquid phase diagrams of binary mixtures of consecutive, even saturated fatty acids. *Chem Phys Lipids* 2009;160:85–97. <https://doi.org/10.1016/j.chemphyslip.2009.05.004>.
- [61] Costa MC, Sardo M, Rolemberg MP, Ribeiro-Claro P, Meirelles AJA, Coutinho JAP, et al. The solid–liquid phase diagrams of binary mixtures of consecutive, even saturated fatty acids: differing by four carbon atoms. *Chem Phys Lipids* 2009;157:40–50. <https://doi.org/10.1016/j.chemphyslip.2008.09.006>.
- [62] Barbosa DF, de Alcântara Pessôa Filho P. On the description of the liquidus line of systems presenting peritectic reactions. *Fluid Phase Equilibria* 2013;337:379–83. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2012.08.033>.
- [63] Tumakaka F, Prikhodko IV, Sadowski G. Modeling of solid–liquid equilibria for systems with solid-complex phase formation. *Fluid Phase Equilibria* 2007;260:98–104. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2007.05.028>.
- [64] Welcome | SAM.SSA n.d. <http://www.samssa.eu/> (accessed January 20, 2020).
- [65] Budzier H, Gerlach G. *Thermal Infrared Sensors: Theory, Optimisation and Practice*. John Wiley & Sons; 2011.
- [66] Vollmer M, Möllmann K-P. *Infrared Thermal Imaging: Fundamentals, Research and Applications*. John Wiley & Sons; 2011.
- [67] Meola C, Carlomagno GM. Recent advances in the use of infrared thermography. *Meas Sci Technol* 2004;15:R27–R58. <https://doi.org/10.1088/0957-0233/15/9/R01>.
- [68] Ibos L, Monchau J-P, Feuillet V, Dumoulin J, Ausset P, Hameury J, et al. Investigation of the directional emissivity of materials using infrared thermography coupled with a periodic excitation, 2016. <https://doi.org/10.21611/qirt.2016.031>.
- [69] Wolff LB. Generalizing Lambert’s Law for smooth surfaces. In: Buxton B, Cipolla R, editors. *Comput. Vis. — ECCV 96*, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg; 1996, p. 40–53.
- [70] Oleari C. *Standard Colorimetry: Definitions, Algorithms and Software*. John Wiley & Sons; 2016.
- [71] Driggers RG. *Encyclopedia of Optical Engineering: Abe-Las*, pages 1-1024. CRC Press; 2003.
- [72] Sataty YA, Ron A. Far-infrared spectrum and phase transitions of solid cyclohexane. *Chem Phys Lett* 1974;25:384–6. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(74\)85324-8](https://doi.org/10.1016/0009-2614(74)85324-8).
- [73] Haralick RM, Shapiro LG. *Computer and robot vision*. Reading, Mass Addison-Wesley Pub. Co; 1992.
- [74] Jolliffe IT. Principal Components in Regression Analysis. In: Jolliffe IT, editor. *Princ. Compon. Anal.*, New York, NY: Springer New York; 1986, p. 129–55. https://doi.org/10.1007/978-1-4757-1904-8_8.
- [75] Deprettere EF. *SVD and signal processing. Algorithms, applications and architectures*. 1988.
- [76] Orlande HRB, Fudym O, Maillet D, Cotta RM. *Thermal Measurements and Inverse Techniques*. CRC Press; 2011.
- [77] Palomo Del Barrio E, Dauvergne JL, Pradere C. Thermal characterization of materials using Karhunen–Loève decomposition techniques – Part I. Orthotropic materials. *Inverse Probl Sci Eng* 2012;20:1115–43. <https://doi.org/10.1080/17415977.2012.658388>.

- [78] Antoni-Zdziobek A, Durand F, Pina V, Herve P. A radiative thermal analysis method for phase-change determination of strictly controlled refractory alloys. *High Temp Mater Sci* 1997;37.
- [79] Godin A. Estimation sur des bases orthogonales des propriétés thermiques de matériaux hétérogènes à propriétés constantes par morceaux. thesis. Bordeaux 1, 2013.
- [80] Godin A, Palomo del Barrio E, Dauvergne JL, Azaiez M. A new microscope based on infrared thermography for composite materials microstructure retrieval. *Int Rev Mech Eng* 2012;6:209–17.
- [81] Gmehling J, Li J, Schiller M. A modified UNIFAC model. 2. Present parameter matrix and results for different thermodynamic properties. *Ind Eng Chem Res* 1993;32:178–93. <https://doi.org/10.1021/ie00013a024>.
- [82] Klamt A, Eckert F, Arlt W. COSMO-RS: an alternative to simulation for calculating thermodynamic properties of liquid mixtures. *Annu Rev Chem Biomol Eng* 2010;1:101–22. <https://doi.org/10.1146/annurev-chembioeng-073009-100903>.
- [83] Mirpoorian SM, Vakili M, Noie Baghban SH, Roohi P. Determination and measurement of solid–liquid equilibrium for binary fatty acid mixtures based on NRTL and UNIQUAC activity models. *J Therm Anal Calorim* 2019;137:679–88. <https://doi.org/10.1007/s10973-018-7876-5>.
- [84] Rocha S, Silva L, Boros L, Krahenbuhl MA, Guirardello R. Development of Thermodynamic Models and Parameters Determination of Solid Liquid Equilibrium for Binary and Ternary Fatty Acids and Esters. *Chem Eng Trans* 2015;43:1861–6. <https://doi.org/10.3303/CET1543311>.
- [85] Costa MC, Rolemberg MP, Boros LAD, Krähenbühl MA, de Oliveira MG, Meirelles AJA. Solid–Liquid Equilibrium of Binary Fatty Acid Mixtures. *J Chem Eng Data* 2007;52:30–6. <https://doi.org/10.1021/je060146z>.
- [86] Poling BE, Prausnitz JM, O’Connell JP. *The Properties of Gases and Liquids* 5E. McGraw Hill Professional; 2000.
- [87] Zhang Z, Yuan Y, Zhang N, Cao X. Thermophysical Properties of Some Fatty Acids/Surfactants as Phase Change Slurries for Thermal Energy Storage. *J Chem Eng Data* 2015;60:2495–501. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.5b00371>.
- [88] Kahwaji S, Johnson MB, Kheirabadi AC, Groulx D, White MA. Fatty acids and related phase change materials for reliable thermal energy storage at moderate temperatures. *Sol Energy Mater Sol Cells* 2017;167:109–20. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2017.03.038>.
- [89] Zhang J-J, Zhang J-L, He S-M, Wu K-Z, Liu X-D. Thermal studies on the solid–liquid phase transition in binary systems of fatty acids. *Thermochim Acta* 2001;369:157–60. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(00\)00766-8](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(00)00766-8).
- [90] Cedeño FO, Prieto MM, Espina A, García JR. Measurements of temperature and melting heat of some pure fatty acids and their binary and ternary mixtures by differential scanning calorimetry. *Thermochim Acta* 2001;369:39–50. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(00\)00752-8](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(00)00752-8).
- [91] Schaake RCF, van Miltenburg JC, de Kruif CG. Thermodynamic properties of the normal alkanolic acids II. Molar heat capacities of seven even-numbered normal alkanolic acids. *J Chem Thermodyn* 1982;14:771–8. [https://doi.org/10.1016/0021-9614\(82\)90173-2](https://doi.org/10.1016/0021-9614(82)90173-2).
- [92] Hobi Bordón Sosa F, Dorighello Carareto ND, Maximo GJ, Meirelles AJ de A, Costa MC. Solid–Liquid Equilibrium of Binary Systems Containing Fatty Acids and Fatty Alcohols Using Differential Scanning Calorimetry. *J Chem Eng Data* 2019;64:5017–27. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.8b01006>.
- [93] Dorighello Carareto ND, Costa MC, Meirelles AJA, Pauly J. High Pressure Solid–Liquid Equilibrium of Fatty Alcohols Binary Systems from 1-Dodecanol, 1-Tetradecanol, 1-Hexadecanol, and 1-Octadecanol. *J Chem Eng Data* 2015;60:2966–73. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.5b00330>.

- [94] Han L, Ma G, Xie S, Sun J, Jia Y, Jing Y. Thermal properties and stabilities of the eutectic mixture: 1,6-hexanediol/lauric acid as a phase change material for thermal energy storage. *Appl Therm Eng* 2017;116:153–9. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2017.01.082>.
- [95] Costa MC, Carareto NDD, Meirelles AJA. Phase diagrams of binary fatty alcohol + fatty acid mixtures, 2011.
- [96] Carareto NDD, dos Santos AO, Rolemberg MP, Cardoso LP, Costa MC, Meirelles AJA. On the solid–liquid phase diagrams of binary mixtures of even saturated fatty alcohols: Systems exhibiting peritectic reaction. *Thermochim Acta* 2014;589:137–47. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2014.05.022>.
- [97] Prausnitz JM, Lichtenthaler RN, Azevedo EG de. *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*. Pearson Education; 1998.
- [98] Ke H. Phase diagrams, eutectic mass ratios and thermal energy storage properties of multiple fatty acid eutectics as novel solid-liquid phase change materials for storage and retrieval of thermal energy. *Appl Therm Eng* 2017;113:1319–31. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2016.11.158>.
- [99] Gunasekara SN, Martin V, Chiu JN. Phase equilibrium in the design of phase change materials for thermal energy storage: State-of-the-art. *Renew Sustain Energy Rev* 2017;73:558–81. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.01.108>.
- [100] Mailhé C, Duquesne M, Mahroug I, Palomo Del Barrio E. Improved infrared thermography method for fast estimation of complex phase diagrams. *Thermochim Acta* 2019. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2019.03.005>.
- [101] Cernuschi F, Russo A, Piana GM, Mutti P, Viviani L. Emissivity measurements at room temperature on polymeric and inorganic samples, 1996. <https://doi.org/10.21611/qirt.1996.007>.
- [102] Mailhé C, Duquesne M, Palomo del Barrio E, Azaiez M, Achchaq F. Phase Diagrams of Fatty Acids as Biosourced Phase Change Materials for Thermal Energy Storage. *Appl Sci* 2019;9:1067. <https://doi.org/10.3390/app9061067>.
- [103] Syllaios AJ, Ha MJ, McCardel WL, Schimert TR. Measurement of thermal time constant of microbolometer arrays. *Infrared Technol. Appl.* XXXI, vol. 5783, International Society for Optics and Photonics; 2005, p. 625–30. <https://doi.org/10.1117/12.603153>.
- [104] Usamentiaga R, Venegas P, Guerediaga J, Vega L, Molleda J, Bulnes FG. Infrared thermography for temperature measurement and non-destructive testing. *Sensors* 2014;14:12305–48. <https://doi.org/10.3390/s140712305>.
- [105] Rolemberg MP. Equilíbrio sólido-líquido de ácidos graxos e triglicéridos: determinação experimental e modelagem 2002.
- [106] Gbabode G, Negrier P, Mondieig D, Moreno E, Calvet T, Cuevas-Diarte MÀ. Fatty acids polymorphism and solid-state miscibility: Pentadecanoic acid–hexadecanoic acid binary system. *J Alloys Compd* 2009;469:539–51. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.02.047>.
- [107] Moreno E, Cordobilla R, Calvet T, Cuevas-Diarte MA, Gbabode G, Negrier P, et al. Polymorphism of even saturated carboxylic acids from n-decanoic to n-eicosanoic acid. *New J Chem* 2007;31:947-. <https://doi.org/10.1039/b700551b>.
- [108] Kondyurin A, Bilek M. 5 - Wetting. In: Kondyurin A, Bilek M, editors. *Ion Beam Treat. Polym.* Second Ed., Oxford: Elsevier; 2015, p. 129–43. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-099445-1.00005-5>.
- [109] Tanaka T, Lee J, Scheller PR. Chapter 1.5 - Interfacial Free Energy and Wettability. In: Seetharaman S, editor. *Treatise Process Metall.*, Boston: Elsevier; 2014, p. 61–77. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-096984-8.00025-2>.
- [110] Kasalkova NS, Slepicka P, Svorcik ZK and V. Wettability and Other Surface Properties of Modified Polymers. *Wetting Wettability* 2015. <https://doi.org/10.5772/60824>.
- [111] Benner P, Ohlberger M, Patera A, Rozza G, Urban K. *Model Reduction of Parametrized Systems*. Springer; 2017.

- [112] Quarteroni A, Manzoni A, Negri F. Construction of RB Spaces by SVD-POD. In: Quarteroni A, Manzoni A, Negri F, editors. *Reduc. Basis Methods Partial Differ. Equ. Introd.*, Cham: Springer International Publishing; 2016, p. 115–40. https://doi.org/10.1007/978-3-319-15431-2_6.
- [113] Deprettere EF. *SVD and signal processing. Algorithms, applications and architectures.* 1988.
- [114] Gbabode G, Negrier P, Mondieig D, Moreno E, Calvet T, Cuevas-Diarte MÀ. Fatty acids polymorphism and solid-state miscibility: Pentadecanoic acid–hexadecanoic acid binary system. *J Alloys Compd* 2009;469:539–51. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.02.047>.
- [115] Moreno E, Cordobilla R, Calvet T, Cuevas-Diarte MA, Gbabode G, Negrier P, et al. Polymorphism of even saturated carboxylic acids from n-decanoic to n-eicosanoic acid. *New J Chem* 2007;31:947-. <https://doi.org/10.1039/b700551b>.
- [116] Lohmann J, Gmehling J. Solid–Liquid Equilibria for Seven Binary Systems. *J Chem Eng Data* 2001;46:333–6. <https://doi.org/10.1021/je0002989>.
- [117] Von Sydow E. *Ark Kemi* 1956;9:231.
- [118] Stenhagen E, Von Sydow E. The phase transitions in normal chain carboxylic acids with from twelve up to and including twenty-nine carbon atoms between 30° and the melting point. *ArkKemi* 1952;6(29):309–16.
- [119] Sato K, Kobayashi M. Structure, Stability and Crystal Growth of Polymorphs and Polytypes of Long-Chain Aliphatic Compounds. In: Karl N, editor. *Org. Cryst. Charact.*, Springer Berlin Heidelberg; 1991, p. 65–108.
- [120] Dumas JP, Gibout S, Cézac P, Franquet E. New theoretical determination of latent heats from DSC curves. *Thermochim Acta* 2018;670:92–106. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2018.10.011>.
- [121] Gibout S, Franquet E, Maréchal W, Dumas J-P. On the use of a reduced model for the simulation of melting of solutions in DSC experiments. *Thermochim Acta* 2013;566:118–23. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2013.04.023>.
- [122] Gibout S, Franquet E, Haillot D, Bédécarrats J-P, Dumas J-P. Challenges of the Usual Graphical Methods Used to Characterize Phase Change Materials by Differential Scanning Calorimetry. *Appl Sci* 2018;8:66. <https://doi.org/10.3390/app8010066>.
- [123] Franquet E, Gibout S, Bédécarrats J-P, Haillot D, Dumas J-P. Inverse method for the identification of the enthalpy of phase change materials from calorimetry experiments. *Thermochim Acta* 2012;546:61–80. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2012.07.015>.
- [124] Anderson TJ, Ansara I. The Ga-In (Gallium-Indium) System. *J Phase Equilibria* 1991;12:64–72. <https://doi.org/10.1007/BF02663677>.
- [125] Liu Y, Yang Y. Preparation and thermal properties of Na₂CO₃·10H₂O-Na₂HPO₄·12H₂O eutectic hydrate salt as a novel phase change material for energy storage. *Appl Therm Eng* 2017;112:606–9. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2016.10.146>.
- [126] Lan X-Z, Tan Z-C, Yue D-T, Shi Q, Yang C-G. Heat Storage Performance of Disodium Hydrogen Phosphate Dodecahydrate: Prevention of Phase Separation by Thickening and Gelling Methods. *Chin J Chem* 2007;25:921–5. <https://doi.org/10.1002/cjoc.200790179>.
- [127] Sigma-Aldrich. <https://www.sigmaaldrich.com/france.html> (accessed January 22, 2020).
- [128] Alfa Aesar. <https://www.alfa.com/fr/> (accessed January 22, 2020).
- [129] Acros Organics. <https://www.acros.com/Welcome.aspx> (accessed January 22, 2020).

Annexe

A1. Critères de sélection des matériaux organiques étudiés

La classe des matériaux organique est large. Ainsi il est essentiel d'identifier au préalable les propriétés recherchées pour une application visée. Nous nous intéressons dans notre cas à une application en tant que MCP ayant une plage de fusion/cristallisation entre 20 et 70 °C. De plus, ces matériaux devront répondre à un certain nombre de critères en termes de propriétés thermique, physiques, chimiques ou cinétiques, ainsi que de considérations économique et de sureté.

On peut lister les propriétés essentielles suivantes :

- Changement de phase solide-liquide et liquide-solide dans la plage de température souhaitée,
- Chaleur latente élevée,
- Chaleur spécifique et conductivité thermique élevées pour maximiser les échanges de chaleur et bénéficier au plus de la chaleur sensible,
- Masse volumique élevé pour avoir des systèmes compacts,
- Densité liquide et solide proches de manière à limiter l'expansion volumique au sein de l'installation,
- Faible taux d'évaporation pour ne pas endommager le système,
- Cinétique de cristallisation suffisante pour rapidement décharger l'énergie dans la plage de température visée,
- Peu ou pas de surfusion pour les mêmes raisons,
- Stabilité thermique et chimique pour conserver de bonnes performances pendant de nombreux cycles de charge-décharge,
- Faible dangerosité (i.e. non-toxique, non-corrosif, non-inflammable, non-explosif, ...),
- Faible coût.

Afin de procéder par élimination on peut dans un premier temps faire une pré-sélection en se basant sur trois facteurs : la température de fusion, le prix et la dangerosité.

En ce qui concerne la température de fusion, on ne considère que les composés dont la température de fusion est comprise entre 20 et 70 °C. En effet, si aucune espèce pure n'est viable pour l'application souhaitée, il faudra se tourner vers la recherche de compositions eutectiques. La température de fusion de ces compositions eutectiques sera toujours inférieure à celle la plus basse des deux espèces. Ainsi prendre un corps pur en dessous de 20 °C implique forcément être en dehors de la plage souhaitée. Considérer un corps pur avec une température de fusion plus élevée que 70 °C aboutit à la même problématique. Globalement, plus les températures de fusion sont éloignées plus la composition eutectique sera proche du composé pur avec la température de fusion la plus basse.

Pour les considérations économiques, il est nécessaire de se servir d'un MCP de référence de manière à se concentrer uniquement sur des MCP compétitifs vis-à-vis de ceux que l'on peut communément retrouver. Les MCP organiques utilisés communément pour du SET sont principalement des paraffines à base d'alcane. Ces derniers, bien que bio-sourcés, sont des dérivés du pétrole et ne constituent donc pas un choix viable. Parmi eux, on peut par exemple prendre l'Octadecane comme référence qui est un alcane pur possédant une température de fusion adaptée à notre application. Pour une pureté de 99%, son prix chez les principaux fournisseurs de produits chimiques avoisine les 180 €/kg [127–129]. Ainsi, il faudra pour un même niveau de pureté, sélectionner des matériaux ayant un coût inférieur.

De plus, selon la classification NFPA évaluant la dangerosité des espèces en fonction de leur risque sanitaire (Health : H), leur inflammabilité (Fire : F) et leur réactivité (Reactivity : R) sur une échelle de 0 à 4 (0 étant un risque nul et 4 un risque très élevé), il est évalué classifié : H2/F1/R0. Nous tâcherons donc d'identifier des espèces ne dépassant pas ce niveau de risque.

Nous listons ci-après une liste de matériaux organiques non-dérivés du pétrole en vue de la présélection. Il est indiqué en rouge toute propriété ou caractéristique non conforme au cahier des charges précédemment décrit.

Tableau 27 Température de fusion, prix et dangerosité des MCP considérés. Les composants éliminés selon les critères décrits figurent en rouge [7,99]

MCP	Numéro CAS	Formule	Température de fusion (°C)	Prix (€/kg) Pureté (%)	Danger*
Acides gras					
Acide Caprique	334-48-5	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	31.4	75.1 (99)	H2/F1/R0
Acide Laurique	143-07-7	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	43.8	36.4 (99)	H2/F1/R0
Acide Myristique	544-63-8	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	54.1	33.3 (99)	H1/F1/R0
Acide Palmitique	57-10-3	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	62.4	38.8 (98)	H1/F1/R0
Acide Stéarique	57-11-4	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	69	>1000 (98)	H1/F1/R0
Acide Arachidique	506-30-9	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	75	> 5000 (98)	H0/F1/R0
Esters méthyliques d'acides gras					
Methyl palmitate	112-39-0	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	29	>5000 (99)	H0/F1/R0
Methyl stearate	112-61-8	C ₁₉ H ₃₈ O ₂	37.8	>2500 (99)	H2/F1/R0
Methyl eicosanoate	1120-28-1	C ₂₁ H ₄₂ O ₂	46.3	> 10k (98)	H0/F1/R0
Alcools gras					
1-Dodecanol	112-53-8	C ₁₂ H ₂₆ O	24.1	~60 (98)	H3/F1/R0
1-Tetradecanol	112-72-1	C ₁₄ H ₃₀ O	37.8	>250 (99)	H0/F1/R0
1-Hexadecanol	36653-82-4	C ₁₆ H ₃₄ O	49.1	~100 (99)	H1/F1/R0
1-Octadecanol	112-92-5	C ₁₈ H ₃₈ O	57.8	~650 (99)	H0/F1/R0
1-Eicosanol	629-96-9	C ₂₀ H ₄₂ O	64.5	> 2000 (98)	H0/F1/R0
1-Docosanol	661-19-8	C ₂₂ H ₄₆ O	70.4	~600 (98)	H0/F1/R0
Diols					
1,6-Hexanediol	629-11-8	C ₆ H ₁₄ O ₂	38-42 (SDS)	~700 (99)	H0/F1/R0
1,10-Decanediol	112-47-0	C ₁₀ H ₂₂ O ₂	72-75 (SDS)	~340 (99)	H0/F1/R0
Autres					
Acétamide	60-35-5	CH ₃ .CO.N H ₂	81	~100 (99)	H2**/F1/R0
Ethyl Stearate	111-61-5	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	33.7	> 1500 (97)	H2/F1/R0

*H: Health, F: Fire, R: Reactivity

** espèces listées cancérigènes

A2. Obtention de la forme du modèle ESL

L'équilibre thermodynamique implique que les potentiels chimiques du constituant I en phase solide et en phase liquide sont égaux. On obtient l'Equation A1 à partir de ceci.

$$\mu_I^L(T, P, x_I) = \mu_I^S(T, P, z_I) \quad (A1)$$

Pour une solution non-idéale, on a:

$$\mu_I(T, P, x_I) = \mu_I^0(T, P) + RT \ln(x_I \gamma_I) \quad (A2)$$

avec $x_i \gamma_i$ l'activité de la solution, introduisant la non-idéalité de celle-ci.

A partir des différentes formes de l'équation de Gibbs-Duhem, on obtient:

$$d\mu_i^0 = -s_i dT + v_i dP \quad (A3)$$

L'intégration donne:

$$\mu_i^0(T, P) - \mu_i^0(T_m, P_m) = - \int_{T_m}^T s_i dT + \int_{P_m}^P v_i dP \quad (A4)$$

En considérant que le potentiel chimique à l'état de référence (choisit à la température de fusion) pour les phases solides et liquides est identique et supposant le processus isobarique:

$$\frac{\mu_i^{0L}(T, P) - \mu_i^{0S}(T, P)}{RT} = -\ln\left(\frac{x_i \gamma_i^L}{z_i \gamma_i^S}\right) \quad (A5)$$

$$\frac{\mu_i^{0L}(T, P) - \mu_i^{0S}(T, P)}{RT} = - \int_{T_m}^T \frac{(s_i^L - s_i^S)}{RT} dT = - \int_{T_m}^T \frac{\Delta S}{RT} dT \quad (A6)$$

A l'équilibre, on a :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0 \quad (A7)$$

Alors:

$$\ln\left(\frac{x_i \gamma_i^L}{z_i \gamma_i^S}\right) = \int_{T_m}^T \frac{\Delta H}{RT^2} dT \quad (A8)$$

L'enthalpie de fusion peut s'exprimer par:

$$\begin{aligned} \Delta H &= \Delta H_m + \int_{T_m}^T \Delta C_p dT \\ &+ \sum_{tr=1}^n \left(\Delta H_{tr} + \int_{T_{tr}}^T \Delta C_p dT \right) \\ &= \Delta H_m + \Delta C_p (T - T_m) + \sum_{tr=1}^n \left(\Delta H_{tr} + \Delta C_p (T - T_{tr}) \right) \end{aligned} \quad (A9)$$

On remarque que la partie droite de l'équation prend en compte le polymorphisme.

Finalement, en développant l'Equation A9, on obtient:

$$\ln\left(\frac{x_i \gamma_i^L}{z_i \gamma_i^S}\right) = \frac{\Delta H_m}{R} \left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T} \right) + \frac{\Delta C_p}{R} \left(\frac{T_m}{T} - \ln\left(\frac{T_m}{T}\right) - 1 \right) + \sum_{tr=1}^n \left(\frac{\Delta H_{tr}}{R} \left(\frac{1}{T_{tr}} - \frac{1}{T} \right) + \frac{\Delta C_p}{R} \left(\frac{T_m}{T} - \ln\left(\frac{T_m}{T}\right) - 1 \right) \right) \quad (A10)$$